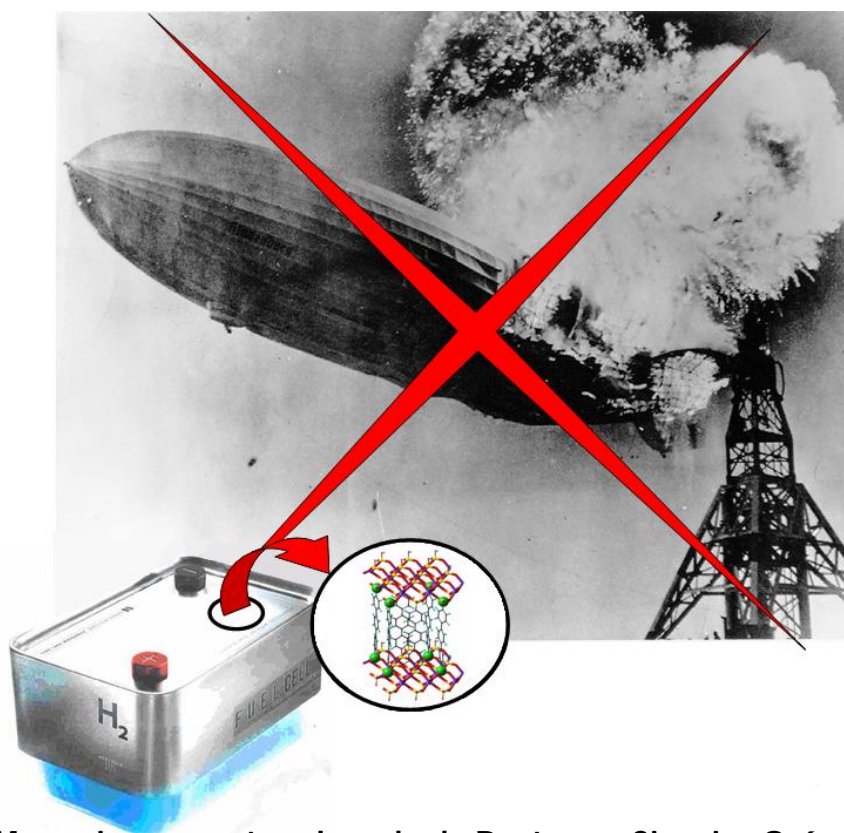


**INGENIERÍA DE CRISTALES:  
DISEÑO DE SÓLIDOS MICROPOROSOS PARA SU USO  
COMO RESERVORIOS DE H<sub>2</sub> A BAJA PRESIÓN.**



Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Carlos Cerro Martín  
Madrid, Junio 2009



*A mis padres y a mi hermana:  
Mis guías, mis amigos, mis héroes*

*“La vida no es ningún pasillo recto y fácil que recorreremos libres y sin obstáculos, sino un laberinto de pasadizos, en el que tenemos que buscar nuestro camino, perdidos y confusos, detenidos, de vez en cuando, por un callejón sin salida.”*

*“Pero si tenemos fe, siempre se abre una puerta; quizás no sea la que imaginamos, pero sí será, finalmente, la que demuestre ser buena para nosotros.”*

**A.J. CRONIN**









Esta tesis doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, bajo la dirección del catedrático Ernesto Brunet Romero, a quién quiero expresar mi agradecimiento por su atención, dedicación y seguimiento, así como por la gran oportunidad que me ha ofrecido de ampliar mi formación académica y el esfuerzo que ha realizado guiándome profesionalmente en mi camino universitario a lo largo de todos estos años y dándome la oportunidad de participar activamente en un gran número de ideas y proyectos.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación otorgada a través de las ayudas FPU (Formación de Profesorado Universitario) del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), de la cual he sido beneficiario desde Abril de 2005 hasta Marzo del 2009, y que me han ofrecido la oportunidad de realizar dos Estancias Breves en la Universidad de Agricultura y Mecánica de Texas (Texas A&M University) bajo la dirección del distinguido profesor Abraham Clearfield.

Al profesor Clearfield quiero agradecerle su gran hospitalidad y la atención que me prestó en las dos visitas que realicé a su grupo de investigación, ofreciéndome su ayuda tanto a nivel personal como profesional en todo momento, lo que me ha demostrado que hasta moviéndose en las mayores esferas una persona puede seguir siendo cercana, amable y atenta. De igual modo, su grupo fue altamente receptivo en mi llegada y quiero agradecer especialmente al Dr. Sharath Kirumakki, Dr. Sanjit Konar, al Dr. Christopher Fewox y a los doctorandos: Houston P. Perry, Atashi Mukherjee y Sandani Samarajeewa, su amistad, ayuda y apoyo en todo momento tanto en mis estancias en Texas como desde la distancia tras mi vuelta a España.

A lo largo de este tiempo formando parte del grupo del catedrático Ernesto Brunet Romero y los profesores Juan Carlos Rodríguez-Ubis y Olga Juanes Recio he convivido con un gran número de personas que han contribuido de forma muy positiva en mi trabajo. En primer lugar quiero agradecer a Olga su atención y experiencia en el grupo y el apoyo que me ha demostrado en consecuencia en todo momento y que me han ayudado a conseguir la energía suficiente para seguir trabajando día a día con ilusión y ánimo en este mundo que en ocasiones se torna hostil. A Juan Carlos, por tener su puerta abierta siempre que me ha sido necesario, por sus ideas y sus enseñanzas. De entre mis compañeros, gracias por haber compartido sus conocimientos y

orientarme cuando me resulto necesario (Ajo, Rosa, Hussein, Marina, Paco, Susana, Maite, Sus, Antonio, Maritxu, Tomás, Elena, María (Flor), Laura, Álvaro y María C.)).

Deseo también expresar mi agradecimiento a las personas que han realizado algunos de los ensayos necesarios para la caracterización de mis productos, especialmente a Ajo, Pascual, Luis, Antonio, Mario, Noemí e Inmaculada.

Pero por encima de todo, quiero agradecer el respaldo y la paciencia que han demostrado mi familia y amigos. A mis padres y a mi hermana, por su apoyo incondicional y confianza, por lo que nunca podré recompensarles suficientemente. A Natalia, por haberme ofrecido tantos buenos momentos y sonrisas cuando más me hicieron falta, por haber cruzado casi medio mundo para estar cerca de mí en momentos que no fueron fáciles, por regalarme su compañía, disfrutar de las conversaciones y los silencios, ayudarme a mirar más allá de la química, soñar juntos y por el regalo de ofrecerme formar parte de su vida. A su familia (Julio, Mariví, Arantxa, Javi, Julio (Jr.) e Inés) que siempre me han apoyado y animado; y a Paula, porque sin saberlo, sus sonrisas me iluminan la cara y alegran el día. Entre mis amigos quiero destacar especialmente el apoyo y paciencia de Alberto por todas las experiencias compartidas desde aquellos años de instituto y quien nunca me ha fallado. A Juan, quién su ilusión, fuerza y sueños hacen esperanzarse al más apático. A Raúl, Hugo y Alberto (Lalo), pues nunca han estado más lejos de una llamada de teléfono. A Ana y José por estar siempre dispuestos a echarme una mano y por darme la tranquilidad en aspectos muy importantes de mi vida. A María (Flor), Elena y Laura por su buena voluntad, animo, ideas y hacer mucho más agradable y divertida la convivencia en el laboratorio. A Alex, Ismael y Rocío, que han sido mis compañeros en este viaje, con quienes he compartido muchas conversaciones y vivido experiencias parejas en este tiempo. A Bea, a Silvia, a Irene y a Jesús, que también le han puesto sal en el momento más duro.





<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
Almacenamiento de hidrógeno	1
Condiciones prácticas del almacenamiento de hidrógeno	2
Mecanismo y termodinámica de la interacción del hidrógeno con superficies moleculares	4
Revisión bibliográfica concisa de la fisisorción de hidrógeno mediante materiales porosos	6
Métodos para medir la fisisorción de hidrógeno	13
Materiales porosos laminares: Fosfatos de zirconio y de otros metales de transición tetravalentes	16
Estructura y reacciones del $\gamma$ -fosfato de zirconio laminar	17
Propiedades de intercalación del $\gamma$ -ZrP	22
Intercambio topotáctico de los fosfatos superficiales	23
Formación de pilares en $\gamma$ -ZrP	24
Confinamiento de moléculas pequeñas en fases ZrP con pilares	29
Fosfonatos de Aluminio	30
<b>OBJETIVOS</b>	35
Diseño de compuestos híbridos porosos para el almacenamiento de hidrógeno	35
Preparación de bisfosfonatos	36
Construcción de redes organo-inorgánicas	37
Caracterización de los materiales	37
Determinación de sus propiedades estructurales	37
Almacenamiento de hidrógeno	37
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	41
<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN</b>	41
Materiales derivados de $\gamma$ -ZrP por intercalación de aminas aromáticas	41
Materiales derivados de $\gamma$ -ZrP con polifenilbisfosfonatos	51
Materiales derivados de $\gamma$ -ZrP con polifeniletinilbisfosfonatos	67
Mecanismo de intercambio topotáctico	81
Reacciones de intercambio topotáctico multiple	84
Segundo intercambio sobre los materiales $\gamma$ -ZrP con polifeniletinilos	87
Materiales con arquitectura $\alpha$ -ZrP a partir de estructuras $\gamma$ -ZrP	99
Intercalación de iones litio a las estructuras ácidas de $\gamma$ -ZrP y $\alpha$ -ZrP	110

Síntesis de sólidos microporosos derivados de aluminio fosfonato	113
<b>FISISORCIÓN DE HIDRÓGENO</b>	131
Consideraciones generales	131
Compuestos de zirconio. Materiales de intercalación	132
Compuestos de zirconio. Materiales de intercambio topotáctico con bisfosfonatos flexibles	139
Compuestos de zirconio. Materiales de intercambio topotáctico con bisfosfonatos rígidos	141
Compuestos de zirconio. Materiales de tipo $\gamma$ -ZrP provenientes de reacciones de doble intercambio	146
Compuestos de zirconio. Materiales de tipo $\alpha$ -ZrP provenientes de reacciones de doble intercambio	148
Compuestos de zirconio. Efecto de la presencia de $\text{Li}^+$	153
Compuestos de aluminio	157
<b>CONCLUSIONES</b>	161
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	167
General	167
Métodos de cálculo y simulación de estructuras	168
Estimación de la entalpía de fisisorción ( $\Delta H_{\text{fis}}$ ) de $\text{H}_2$ en materiales porosos	173
<b>MÉTODOS DE FISISORCIÓN DE GASES</b>	174
Porosidad y porosimetría	174
Fisisorción a presiones subatmosféricas	174
Análisis de fisisorción de $\text{H}_2$	177
Medida del volumen muerto	178
<b>SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE ZIRCONIO</b>	182
Compuestos orgánicos	183
Procedimientos generales	195
Caracterización de materiales	197
<b>SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE ALUMINIO</b>	224
Compuestos orgánicos	224
Método general de formación de materiales	226
Caracterización de materiales	227



## ***INTRODUCCIÓN***



## INTRODUCCIÓN

El calentamiento global y el inevitable agotamiento de los combustibles fósiles son dos problemas que la sociedad debe afrontar lo antes posible. La producción de energía de una forma sostenible y renovable es un reto tecnológico de primera magnitud en el que se están invirtiendo ingentes esfuerzos. A este respecto, la utilización del hidrógeno como vector energético es muy prometedora pero hay que vencer varios inconvenientes cuya solución no es fácil.<sup>1</sup> El primer problema es el de su generación, ya que las fuentes directas de hidrógeno libre son muy escasas. La fuente indirecta más importante e inagotable de hidrógeno es el agua. Pero la ruptura de la molécula de agua requiere la puesta en juego de energía que, por razones obvias, no debe conseguirse a partir de la utilización de combustibles fósiles u otras fuentes similares. El segundo problema, no menos importante, es el transporte y manejo de cantidades adecuadas de esta diminuta molécula de H<sub>2</sub>. El estudio que se presenta en esta Tesis Doctoral intenta aportar una solución a este segundo problema.

### Almacenamiento de hidrógeno

En la actualidad se consideran cinco las metodologías para almacenar hidrógeno con suficiente viabilidad técnica y económica.<sup>2</sup>

Los dos métodos más comúnmente usados son el almacenamiento en fase gas en botellas de acero a alta presión (hasta 800 bares) o en fase líquida, en tanques criogénicos a 21K. Ambos métodos sólo requieren tecnologías de compresión y licuefacción que son bien conocidas. Pero el manejo de grandes botellas a alta presión o enfriadas a muy bajas temperaturas plantea dificultades y peligros que sería mejor poder evitar. Una propiedad aterradora del hidrógeno es su combustión violenta, devastadora e invisible.

Una tercera alternativa interesante para el almacenamiento seguro de hidrógeno es la denominada *quimisorción*, cuyo nombre desde el punto de vista químico estricto resulta confuso. En este método el hidrógeno no se almacena como tal sino que sus átomos se incorporan a un compuesto de tipo covalente o iónico. Por tanto el proceso requiere los costes energéticos de la formación y ruptura de enlaces en los procesos respectivos de almacenamiento y liberación.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Wise, J., **The truth about hydrogen**, *Pop. Mech.*, **2006**, *11*, 83

<sup>2</sup> Zuetzel, A., **Hydrogen storage methods**, *Naturwissenschaften*, **2004**, *91*, 157.

<sup>3</sup> Estrictamente hablando, la raíz *sorción* se refiere a la acción o efecto de que una o varias sustancias huéspedes sean atraídas a la superficie (*adsorción*) o el interior (*absorción*) de otra sustancia anfitriona, asumiéndose que ninguna sustancia

Desgraciadamente, la energía liberada en una de las dos fases no puede ser aprovechada en la otra, en el caso de que el proceso fuera reversible, porque ambas han de establecerse en lugares y momentos diferentes. Esto obliga al uso incongruente de disipadores de calor y calefactores para conseguir un uso práctico de la quimisorción de hidrógeno. A pesar de estas dificultades, se está invirtiendo un gran esfuerzo en el desarrollo de hidruros metálicos para el almacenamiento de hidrógeno en la industria de vehículos de transporte.<sup>4</sup>

La oxidación de metales activos puede considerarse un cuarto método para liberar el hidrógeno del agua. La utilidad de este método queda muy restringida por el elevado coste y la dificultad de uso de los metales, así como de la irreversibilidad de muchas de las reacciones.

El quinto método y uno de los más prometedores es la *fisisorción*.<sup>5</sup> Esta metodología se basa en la interacción entre las moléculas de hidrógeno, que no pierden su integridad, y una matriz sólida porosa adecuada. Desde un punto de vista energético, se trataría de utilizar el menor cambio de energía posible en los procesos de almacenamiento y liberación de H<sub>2</sub>. Para ello sería necesario conseguir el empaquetamiento lo más denso posible de moléculas de hidrógeno en el interior de la mínima cantidad de material poroso. Las características que debería reunir el material poroso adecuado a este efecto todavía no se conocen. El propósito primordial del presente trabajo es el diseño y estudio de matrices porosas, basadas en redes órgano-inorgánicas supramoleculares, para su utilización como reservorios de hidrógeno.

### Condiciones prácticas del almacenamiento de hidrógeno

Las empresas constructoras de vehículos más importantes del mundo ya han aplicado tecnologías de uso del hidrógeno en motores de combustión convencionales consiguiendo potencias incluso superiores a las obtenidas por medio de la gasolina, gas-oil y/o alcoholes. De hecho, en numerosas ciudades ya circulan centenares de autobuses en los que se usa el hidrógeno como combustible, mediante la utilización de cilindros a alta presión o de H<sub>2</sub> líquido. Sin embargo,

---

sufrir cambios en su integridad química. El término *quimisorción* se referiría entonces a la sorción mediada por la química. Pero la química siempre implica transformación. De aquí la confusión del término.

<sup>4</sup> Dornheim, M.; Eigen, N.; Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Bormann, R., **Tailoring hydrogen storage materials towards application**, *Adv. Engin. Mat.*, **2006**, 8, 377.

<sup>5</sup> El término *fisisorción* se refiere a la *sorción* ocurrida por medio de fuerzas físicas o, lo que es equivalente en química, mediante fuerzas intermoleculares débiles. En este caso sí que se preserva la integridad de las moléculas huésped (hidrógeno) y la sustancia anfitriona (matriz sólida porosa). Sin embargo, también existe algo de confusión en este campo porque se suelen confundir los términos *adsorción* y *absorción*, que se usan indistintamente sin ningún cuidado. Los prefijos *ad-* y *ab-* se refieren a la sorción en la superficie y el interior, respectivamente, de la sustancia que sorbe.

para que el hidrógeno sea de uso general, se necesita que el manejo por cualquier persona sea al menos tan sencillo como es la utilización de los combustibles líquidos en las gasolineras. Por otra parte, sería imprescindible que la autonomía de un vehículo funcionando con hidrógeno fuera similar a los actuales de los combustibles derivados del petróleo, es decir, unos 600 á 800 km. Esto es lo que se consigue actualmente, con toda naturalidad, mediante la carga del depósito del vehículo con una respetable cantidad (60-70 L) de gasolina, un líquido peligroso y combustible a presión atmosférica y temperaturas que, en algunos lugares, pueden llegar a los 45°C en condiciones meteorológicas extremas. Esta acción es hoy día cotidiana y, a pesar de la alta inflamabilidad de las gasolinas, los accidentes en el repostaje de los vehículos son mínimos en todo el mundo.

La energía química del hidrógeno por unidad de masa ( $142 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) es aproximadamente tres veces más alta que la de los hidrocarburos líquidos ( $47 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Por tanto, la cuantía en peso equivalente del contenido de un depósito de gasolina (30 kg) es de 10 kg de hidrógeno. Esa sería la cantidad de  $\text{H}_2$  práctica a cargar en un automóvil, que se podría reducir incluso a 5 kg si el grupo impulsor del vehículo se basa en células de combustible en vez de utilizar un motor de explosión convencional. Sin embargo, el almacenamiento de esta cantidad de hidrógeno, incluso a presiones superiores a 600 bares, requeriría tanques especiales de más de 200 L de capacidad contruidos con materiales compuestos reforzados con fibra de carbono. Curiosamente, el hidrógeno encerrado en estos contenedores de alta resistencia equivaldría solamente al 4% en peso respecto del conjunto. Por otra parte, dada la densidad del hidrógeno líquido ( $70.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), 5-10 kg de este elemento tendrían que ser almacenados en tanques de 70-140 L. Desgraciadamente, el hidrógeno hierve a  $-241^\circ\text{C}$  y el manejo del líquido está repleto de problemas de ingeniería difíciles y muy costosos de resolver.

Teniendo en cuenta todos los hechos anteriores, cabe hacer algunas consideraciones sencillas en relación con el almacenamiento de hidrógeno en el interior de materiales porosos. Suponiendo que la molécula de hidrógeno es una esfera de 0.2 nm de radio, la deposición de una *monocapa* de este elemento sobre una superficie daría lugar a una densidad máxima de  $1.3\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ . Por tanto, cada kg de  $\text{H}_2$  requeriría idealmente una superficie equivalente de  $7.5\cdot 10^6 \text{ m}^2$ . Para estar en una relación similar en peso a la que se logra mediante el uso de botellas a presión (4%), cada kg de  $\text{H}_2$  debería de poderse albergar en unos 25 kg de un sólido poroso que debería poseer entonces una superficie de al menos  $300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , un valor que es hoy día moderado

considerando las áreas específicas superiores a  $5000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  que se han logrado en la bibliografía. Idealmente, la sorción de hidrógeno en un material poroso de superficie específica suficiente, debería producirse a presión y temperatura ambiente. Para ello, además de contar con el espacio suficiente, la superficie del material debería interaccionar con el hidrógeno mediante fuerzas débiles a razón de un valor de energía libre en torno a  $15\text{-}20 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . De esta forma, el material sorbente se podría reutilizar numerosas veces y el hidrógeno podría cargarse con rapidez y ser descargado gradualmente con un aporte mínimo de energía.

En resumen, el acarreo de hidrógeno en un vehículo mediante su sorción en un material poroso apropiado reduce el peso muerto de los contenedores, elimina los problemas ocasionados por el uso de altas presiones o del  $\text{H}_2$  líquido y evita los cambios de calor y desperdicio de energía ocasionados por la quimisorción. Aunque la ingeniería es consustancial con la tecnología del transporte, puede anticiparse que los químicos van a tener un papel crucial en la optimización del uso fiable del hidrógeno, mediante el diseño de sustancias porosas apropiadas para este fin.

### **Mecanismo y termodinámica de la interacción del hidrógeno con superficies moleculares**

A pesar de su simplicidad aparente, la molécula diatómica de hidrógeno tiene unas características muy complejas. Por ejemplo, en condiciones normales, el gas  $\text{H}_2$  es una mezcla de dos clases diferentes de moléculas, conocidas como *orto* y *para*, que difieren por los espines relativos de sus núcleos (paralelo y antiparalelo, respectivamente). Las dos formas tienen propiedades físicas ligeramente distintas. En condiciones estándar, la forma de mayor energía (*orto*) predomina. Este hecho debe ser tenido en cuenta en la tecnología de licuefacción de  $\text{H}_2$  porque la interconversión no catalizada de las formas *orto* y *para* es relativamente lenta. Por ello, el  $\text{H}_2$  condensado rápidamente contiene grandes cantidades de forma *orto* que, a bajas temperaturas, tiende a pasar a la forma *para*, más estable, con el desprendimiento de calor correspondiente y la pérdida de cantidades importantes de  $\text{H}_2$  por evaporación. Por tanto, es necesario utilizar catalizadores que fomenten el paso de forma *orto* a *para* durante el enfriamiento del hidrógeno.

En el caso del fenómeno de la sorción de la molécula de  $\text{H}_2$ , el conjunto de la difusa nube electrónica formada por los dos electrones compartidos alrededor de los dos protones, separados por la distancia

internuclear de enlace, es el responsable de las fuerzas débiles establecidas con la superficie molecular del material poroso. Las entalpías típicas de fisisorción de hidrógeno medidas en un conjunto amplio de materiales son de 5-10 KJ·mol<sup>-1</sup>. Estos valores son más de un orden de magnitud menores que la energía de los enlaces metal-H de los hidruros pero diez veces mayores que la energía de interacción entre las moléculas de hidrógeno (la entalpía de licuefacción de H<sub>2</sub> a 20.45 K es de 0.9 KJ·mol<sup>-1</sup>). Los numerosos estudios de la bibliografía indican que con una entalpía de interacción entre el sólido poroso y el hidrógeno de 10 KJ·mol<sup>-1</sup> es fácilmente alcanzable pero sólo permite una fisisorción de cantidades razonables de hidrógeno a 77K y 1 atmósfera. A pesar del gran avance que suponen estas condiciones respecto de la licuefacción o almacenamiento a alta presión, sería deseable lograr energías de interacción ligeramente más elevadas (15-20 KJ·mol<sup>-1</sup>) para lograr aproximar la temperatura óptima de sorción a la ambiente.

La molécula de hidrógeno es capaz de aceptar o ceder densidad electrónica cuando se confronta a otras especies químicas. La interacción débil del H<sub>2</sub> con materiales carbonáceos (grafito, grafeno, etc.; unos 4 KJ·mol<sup>-1</sup>) se cree que aparece de la polarización puntual de los átomos de carbono que conduce a fuerzas de dispersión muy débiles. En el caso de los nanotubos de carbono (SWCN de *single walled carbon nanotubes*), las entalpías de fisisorción son más elevadas (19.6 KJ·mol<sup>-1</sup>).<sup>6</sup> Simulaciones recientes en SWCN<sup>7</sup> muestran que las moléculas de hidrógeno se alargan ligeramente respecto de la distancia interatómica calculada en fase gas (0.75 Å) y se orientan perpendicularmente a la superficie carbonada. Esto es una característica del hidrógeno cuando actúa como aceptor de electrones, ya que el aumento de densidad electrónica debería producirse en el LUMO  $\sigma^*$  de carácter antienlazante, situación similar al comienzo de la interacción del H<sub>2</sub> con ciertas superficies o clúster metálicos que conduce a la ruptura del enlace H-H.

La interacción de H<sub>2</sub> con iones metálicos está en el otro extremo de las interacciones electrónicas. Por ejemplo, se ha estimado que el Li<sup>+</sup> puede interaccionar con hasta 6 moléculas de hidrógeno que ahora actúan como dadoras de electrones,<sup>8</sup> siendo la energía estimada de interacción Li<sup>+</sup>-H de 19 KJ·mol<sup>-1</sup>, parecida a la de un enlace de

<sup>6</sup> Dillon, A.C.; Jones, K.M.; Bekkedahl, T.A.; Kiang, C.H.; Bethune, D.S.; Heben, M.J., **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes**, *Nature*, **1997**, 386, 377.

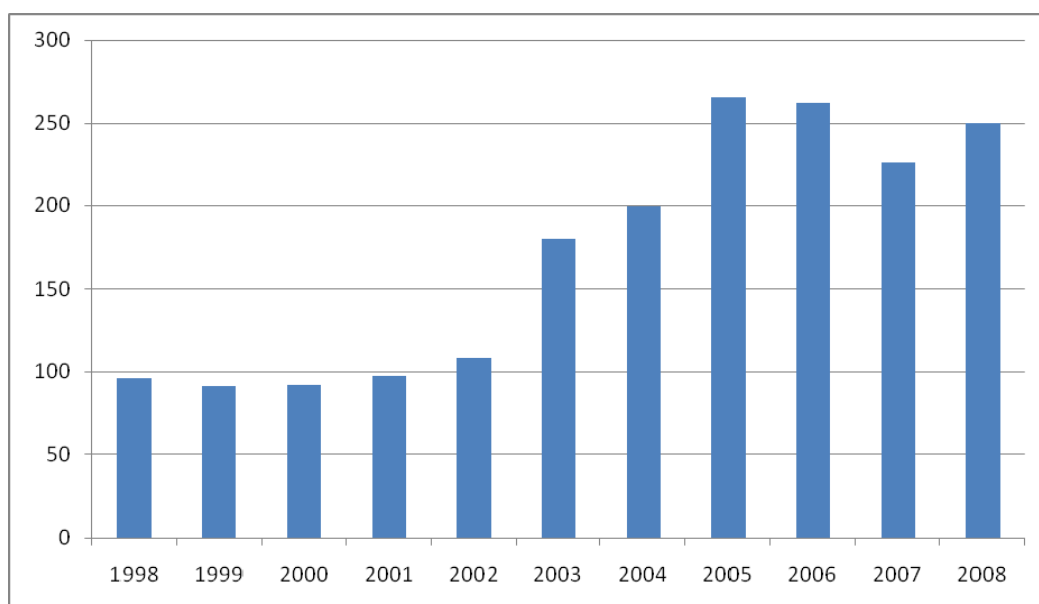
<sup>7</sup> Cheng, H.; Pez, G.P.; Cooper, A.C., **Mechanism of Hydrogen Sorption in Single-Walled Carbon Nanotubes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5845.

<sup>8</sup> Sun, Q.; Jena, P.; Wang, Q.; Marquez, M., **First- Principles Study of Hydrogen Storage on Li12C60**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9741.

hidrógeno  $X \cdots H-X$  fuerte. A pesar de esta coincidencia, las fuerzas electrostáticas en un enlace de hidrógeno ( $X \cdots H-X$ ) y las de  $M^+ \cdot H_2$  son opuestas. En el primer caso, el átomo electronegativo X merma la densidad electrónica de su hidrógeno covalentemente unido el cual se comporta más o menos como un protón que es atraído por la densidad electrónica de un átomo X de otra molécula cercana. En  $M^+ \cdot H_2$ , la carga positiva del catión polariza la molécula de hidrógeno y el enlace surge de una interacción electrostática. Este mecanismo ha sido demostrado también para iones de metales de transición donde el enlace del hidrógeno con el ión metálico es incluso mayor ( $40-60 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>9</sup>

### Revisión bibliográfica concisa de la fisisorción de hidrógeno mediante materiales porosos

Al realizar la búsqueda bibliográfica en el SciFinder® y cruzar las palabras clave "*physisorption*" con "*hydrogen*" se obtiene el número de referencias que se indican en la Figura 1(I), relativa a la última década.



**Figura 1(I).** Resultados de la búsqueda bibliográfica con las palabras clave "physisorption" con "hydrogen" (ver texto).

<sup>9</sup> Niu, J.; Rao, B. K.; Jena, P.; Manninen, M., **Interaction of  $H_2$  and He with Metal Atoms, Clusters and Ions**, *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 4475.



**Tabla 1(I).** Referencias más relevantes de la búsqueda bibliográfica con las palabras clave “physisorption” con “hydrogen” (ver texto).

Material	AE (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> % peso (77K, 1 atm)	H <sub>2</sub> % peso (K, atm)	$\Delta H_{\text{abs}}$ KJ·mol <sup>-1</sup>	ref.
Carbonáceo	150-3235	0.1-2.6	10.8 (77, 60)	5-5.8	10
Ni <sub>2</sub> (dhtp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O (dhtp = 2,5-dihydroxyterephthalic acid)	700	0.6	1.75 (77,40)		11
MMOF [Zn <sub>3</sub> (bpdc) <sub>3</sub> bpy]·4DMF·H <sub>2</sub> O [Co <sub>3</sub> (bpdc) <sub>3</sub> bpy]·4DMF·H <sub>2</sub> O (bpdc = biphenyldicarboxylate) (bpy = 4,4'-bipyridine)	792- 922	1.7-2.0		5-7	12
Water (H <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O clathrate)			3.7 (270, 120)		13
COF (C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> BO) <sub>6</sub> ·(C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>1</sub> C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> BO <sub>2</sub>	711-1590	1.0			14
IRMOP NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> [Fe <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> (BPDC) <sub>6</sub> (py) <sub>12</sub> (BPDC = 4,4'-biphenyldicarboxylate)	480	0.54		10.9	15
Prussian blue analogues	560-870	1.4-1.8		5.3-7.4	16

<sup>10</sup> a Yoshitsugu, K.; Yasuaki, K.; Akihiko, K.; Nobuaki, S.; Tetstuya, H.; Tatsumi, H.; Kyoichi, T., **Hydrogen adsorption and desorption by carbon materials**, *J. Alloys Comp.*, **2006**, 421, 204; <sup>b</sup>Zhou, L.; Zhou, Y.; Sun, Y., **Studies on the mechanism and capacity of hydrogen uptake by physisorption-based materials**, *Int. J. Hyd. Ener.*, **2006**, 31, 259; <sup>c</sup>Miyamoto, J.; Hattori, Y.; Noguchi, D.; Tanaka, H.; Ohba, T.; Utsumi, S.; Kanoh, H.; Kim, Y.A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Kaneko, K., **Efficient H<sub>2</sub> Adsorption by Nanopores of High-Purity Double-Walled Carbon Nanotubes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12636; <sup>d</sup>Jorda-Beneyto, M.; Lozano-Castello, D.; Suarez-Garcia, F.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A., **Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage**, *Microp. Mesop. Mat.*, **2008**, 112, 235; <sup>e</sup>Ströbel, R.; Garcke, J.; Moseley, P.T.; Jörisen, L.; Wolf, G., **Hydrogen storage by carbon materials**, *J. Power Sources*, **2006**, 159, 781.

<sup>11</sup> Dietzel, P.D.C.; Panella, B.; Hirscher, M.; Bloma, R.; Fjellvag, H., **Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework**, *Chem. Commun.*, **2006**, 959.

<sup>12</sup> Lee, J.Y.; Pan, L.; Kelly, S.P.; Jagiello, J.; Emge, T.J.; Li, J., **Achieving High Density of Adsorbed Hydrogen in Microporous Metal Organic Frameworks**, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2703.

<sup>13</sup> Lee, H.; Lee, J.; Kim, D.Y.; Park, J.; Seo, Y.; Zeng, H.; Moudrakovskl, I.L.; Ratcliffe, C.I.; Ripmeester, J.A., **Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage**, *Nature*, **2005**, 434, 743.

<sup>14</sup> a Côté, A.P.; Benin, A.I.; Ockwig, N.W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A.J. Yaghi, O.M., **Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks**, *Science*, **2005**, 310, 1166; <sup>b</sup>Han, S.S.; Furukawa, H.; Yaghi, O.M.; Goddard, W.A., **Covalent Organic Frameworks as Exceptional Hydrogen Storage Materials**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11580.

<sup>15</sup> Sudik, A.C.; Millward, A.R.; Ockwig, N.W.; Côté, A.P.; Kim, J.; Yaghi, O.M., **Design, Synthesis, Structure, and Gas (N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7110.

<sup>16</sup> a Kaye, S.S.; Long, J.R., **Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues M<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 6506; <sup>b</sup>Chapman, K.W.; Southon, P.D.; Weeks, C.L.; Kepert, C.J., **Reversible hydrogen gas uptake in nanoporous Prussian Blue analogues**, *Chem. Commun.*, **2005**, 3322.

Tabla 1(I). (cont.)

Material	AE (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> % peso (77K, 1 atm)	H <sub>2</sub> % peso (K, atm)	$\Delta H_{\text{abs}}$ KJ·mol <sup>-1</sup>	ref.
MOF					
IRMOF					
Cu <sub>2</sub> (bptc)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dmf) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	1507-2446	1.0-2.6	2.3-5.3 (77, 20-60)	4.5-9.0	17
bptc = 3,3',5,5'-biphenyltetracarboxylic acid					
ZIF	1630	1.3-1.4	3.1 (77, 20)		18
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (BTC = 1,3,5-benzene tricarboxylate)	2296	2.2	3.6 (77,20)	4.5-6.1	19
Zn <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (TED)(aryl)	920-1450	1.7-2.1			20
Zn <sub>4</sub> O <sub>16</sub> (bpy)(aryl)					
faujasite-type (Mg,Na)-Y zeolite,				17.5	21
Ion-exchanged zeolites	0.26-742	0.9-1.3	1.3-2.2 (77, 15)		22
H-SSZ-13	638	1.3		9.7	23
bridged IRMOF-8 with 10% Pt/AC			4.0 (298, 100)		24
"spillover"					
[Zn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)(L <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> (dmf)2]					
[Zn <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)(L <sup>2</sup> ) <sub>3</sub> ]					
dicarboxylic acids 6,6'-dichloro-2,2'- diethoxy- 1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoic acid (L <sup>1</sup> -H <sub>2</sub> ) and 6,6'- dichloro-2,2'-dibenzoyloxy-1,1'-binaphthyl- 4,4'-dibenzoic acid (L <sup>2</sup> -H <sub>2</sub> )	396-502		1.0-1.1 (298, 50)		25

<sup>17</sup> <sup>a</sup> Wong-Foy, A.G.; Matzger, A.J.; Yaghi, O.M., **Exceptional H<sub>2</sub> Saturation Uptake in Microporous Metal-Organic Frameworks**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3494; <sup>b</sup> Rowsell, J.L.C.; Yaghi, O.M., **Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1304; <sup>c</sup> Chen, B.; Ockwig, N.W.; Millward, A.R.; Contreras, D.S.; Yaghi, O.M., **High H<sub>2</sub> Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4745; <sup>d</sup> FitzGerald, S.A.; Allen, K.; Landerma, P.; Hopkins, J.; Matters, J.; Myers, R.; Rowsell, J.L.C., **Quantum dynamics of adsorbed H<sub>2</sub> in the microporous framework MOF-5 analyzed using diffuse reflectance infrared spectroscopy**, *Phys. Rev. B: Cond. Matter Mat. Phys.*, **2008**, *77*, 224301; <sup>e</sup> Vitillo, J.G.; Regli, L.; Chavan, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Dietzel, P.D.C.; Bordiga, S.; Zecchina, A., **Role of exposed metal sites in hydrogen storage in MOFs**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8386; <sup>f</sup> Chen, B.; Ockwig, N.W.; Millward, A.R.; Contreras, D.S.; Yaghi, O.M., **High H<sub>2</sub> Adsorption in a Microporous Metal-Organic Framework with Open Metal Sites**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4745.

<sup>18</sup> <sup>a</sup> Park, K.S.; Ni, Z.; Côté, A.P.; Choi, J.Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.J.; Chae, H.K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., **From the Cover: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks**, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 10186; <sup>b</sup> Wu, H.; Zhou, W. Yildirim, T., **Hydrogen Storage in a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5314.

<sup>19</sup> <sup>a</sup> Krawiec, P.; Kramer, M.; Sabo, M.; Kunschke, R.; Fröde, H.; Kaskel, S., **Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>**, *Adv. Engin. Mat.*, **2006**, *8*, 293; <sup>b</sup> Panella, B.; Hirscher, M.; Pütter, H.; Müller, U., **Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared**, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 520.

<sup>20</sup> Chun, H.; Dybtsev, D.N.; Kim, H.; Kim, K., **Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials**, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3521.

<sup>21</sup> Palomino, G.T.; Llop-Carayol, M.R.; Areán, C.O., **Hydrogen adsorption on magnesium-exchanged zeolites**, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2884.

<sup>22</sup> <sup>a</sup> Langmia, H.W.; Booka, D.; Waltona, A.; Johnsonb, S.R.; Al-Mamouria, M.M.; Speighta, J.D.; Edwards, P.P.; Harrisa, I.R.; Anderson, P.A., **Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites**, *J. Alloys Comp.*, **2005**, *404*, 637; <sup>b</sup> Kazansky, V.B., **DRIFT spectra of adsorbed dihydrogen as a molecular probe for alkaline metal ions in faujasites**, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *141*, 83.

<sup>23</sup> Zecchina, A.; Bordiga, S.; Vitillo, J.G.; Ricchiardi, G.; Lamberti, C.; Spoto, G.; Bjørgen, M.; Lillerud, K.P., **Liquid Hydrogen in Protonic Chabazite**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6361.

<sup>24</sup> Li, Y.; Yang, R.T., **Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks by Bridged Hydrogen Spillover**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8136.

<sup>25</sup> Kesani, B.; Cui, Y.; Smith, M.R.; Bittner, E.W.; Bockrath, B.C.; Lin, W., **Highly Interpenetrated Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 72.

Tabla 1(I). (cont.)

Material	AE (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> % peso (77K, 1 atm)	H <sub>2</sub> % peso (K, atm)	$\Delta H_{\text{abs}}$ KJ·mol <sup>-1</sup>	ref.
Dy(BTC)	655	1.3			26
(H3BTC = 1,3,5-benzenetricarbocyclic acid) hypercrosslinked polymer	1466	1.3			27
Zn <sub>3</sub> (BDT) <sub>3</sub>					
Mn <sub>3</sub> (BDT) <sub>3</sub>					
Mn <sub>2</sub> (BDT)Cl <sub>2</sub>	290-530	0.8-1.5		6.0-8.8	28
(BDT = 1,4-benzeneditetrazolate)					
scandium terephthalate [Sc <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] VSB	721	1.6			29
Ni <sub>4</sub> (O <sub>3</sub> P-CH <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	183-500	0.5-2.3			30
Ni <sub>20</sub> [(OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][(HPO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ].12H <sub>2</sub> O					
Polymers of intrinsic porosity PIMs	760-830	1.0-1.4			31
Metal Nitroprussides M[Fe(CN) <sub>5</sub> NO], (M = Co)	523-634	1.6		5.5-7.5	32
(M = Ni)					
Cu <sub>3</sub> (TATB) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	2500	1.9			33
(TATB) 4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate)					
mesoporous SiOC material	1763	0.1			34
H <sub>2</sub> [Co <sub>4</sub> O(TATB) <sub>8/3</sub> ]	1064	1.5		10.1	35
TATB (4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate)					
[In <sub>3</sub> O(C <sub>8</sub> O <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) (C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> ].DMF <sub>0.5</sub> (CH <sub>3</sub> CN)	1417	2.4		6.5	36
Hypercrosslinked polyanilines	630	2.2		9.3	37
[Mn(DMF) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> [(Mn <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub> (BTT) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ] <sub>2.42</sub> DMF· 11H <sub>2</sub> O·20CH <sub>3</sub> OH	1500	2.0	7.0 (77, 90)	10.1	38
1,3,5-benzenetristetrazolate (BTT) <sup>3-</sup>					

<sup>26</sup> Guo, X.; Zhu, G.; Li, Z.; Sun, F.; Yangb Z.; Qiu, S., **A lanthanide metal–organic framework with high thermal stability and available Lewis-acid metal sites**, *Chem. Commun.*, **2006**, 3172.

<sup>27</sup> Lee, J.Y.; Wood, C.D.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M.J.; Cooper, A.I., **Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers**, *Chem. Commun.*, **2006**, 2670.

<sup>28</sup> Dinca, M.; Yu, A.F.; Long, J.R., **Microporous Metal–Organic Frameworks Incorporating 1,4-Benzeneditetrazolate: Syntheses, Structures, and Hydrogen Storage Properties**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8904.

<sup>29</sup> Perles, J.; Iglesias, M.; Martín-Luengo, M.A.; Monge, M.A.; Ruiz-Valero, C.; Snejko N., **Metal–Organic Scandium Framework: Useful Material for Hydrogen Storage and Catalysis**, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 5837.

<sup>30</sup> Forster, P.M.; Eckert, J.; Chang, J.S.; Park, S.E.; Férey, G.; Cheetham A.K., **Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel(II) Phosphates**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1309.

<sup>31</sup> <sup>a</sup> McKeown, N.B.; Gahnm, B.; Msayib, K.J.; Budd, P.M.; Tattershall, C.E.; Mahmood, K. Tan, S.; Book, D.; Langmi, H.W.; Walton, A., **Towards Polymer-Based Hydrogen Storage Materials: Engineering Ultramicroporous Cavities within Polymers of Intrinsic Microporosity**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1804; <sup>b</sup> McKeown, N.B.; Budd P.M., **Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage**, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 675.

<sup>32</sup> Culp, J.T.; Matraga, C.; Smith, M.; Bittner, E.W.; Bockrath, B., **Hydrogen Storage Properties of Metal Nitroprussides M[Fe(CN)<sub>5</sub>NO], (M = Co, Ni)**, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 8325.

<sup>33</sup> Daofeng, S.; Shengqian, M.; Yanxiong, K.; Collins, D.J.; Zhou, H.C., **An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3896.

<sup>34</sup> Nghiem, Q.D.; Cho, S.J.; Kim, D.P., **Synthesis of heat-resistant mesoporous SiOC ceramic and its hydrogen adsorption**, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 558.

<sup>35</sup> Ma, S.; Zhou, H.C., **Metal–Organic Framework with Entatic Metal Centers Exhibiting High Gas Adsorption Affinity**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 11734.

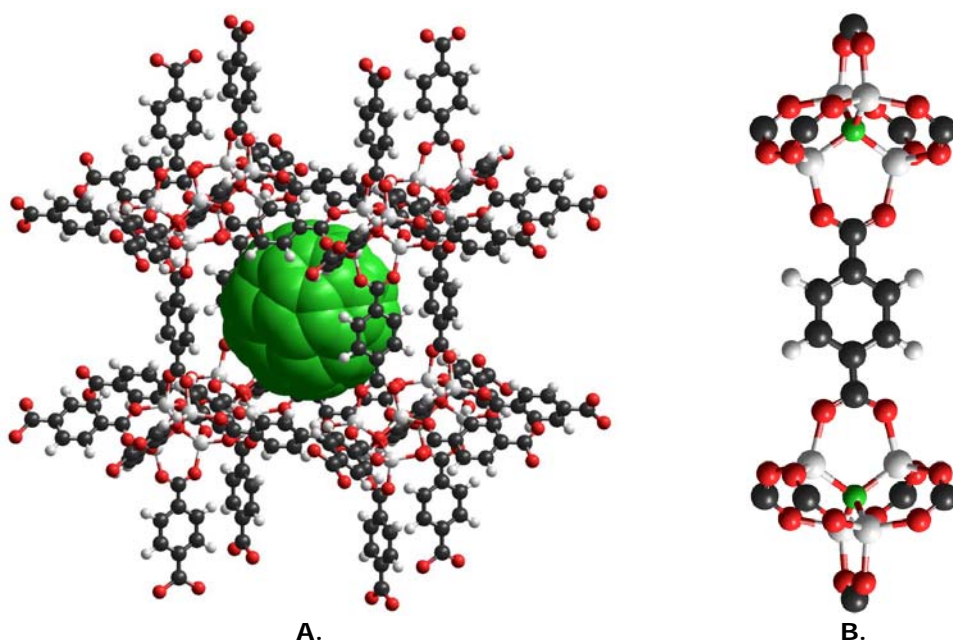
<sup>36</sup> Liu, Y.; Eubank, J.F.; Cairns, A.J.; Eckert, J.; Kravtsov, V.C.; Luebke, R.; Eddaoudi M., **Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3278.

<sup>37</sup> Germain, J.; Frechet, J.M.J.; Svec, F., **Hypercroslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area: potential adsorbents for hydrogen storage.**, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4989.

<sup>38</sup> Dinca, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C.M.; Neumann, D.A.; Long, J.R., **Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn<sup>2+</sup> Coordination Sites.**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16876.

Tabla 1(I). (cont.)

Material	AE (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> % peso (77K, 1 atm)	H <sub>2</sub> % peso (K, atm)	$\Delta H_{\text{abs}}$ KJ·mol <sup>-1</sup>	ref.
Y(BTC)(H <sub>2</sub> O)·4.3H <sub>2</sub> O (H <sub>3</sub> BTC ) 1,3,5-benzenetricarboxylate), Co(1,4-benzenedipyrzolate)	2670	1.6	2.1 (77, 10)	7.3	39
		0.3[3.1]	3.1 (77, 20)		40
Zn <sub>3</sub> (BDC) <sub>3</sub> [Cu(Pyen)] (BDC ) 1,4 benzenedicarboxylic acid (Pyen) 5-methyl-4-oxo-1,4-dihydro-pyridine-3- carbaldehyde)		0.8		12.3	41
Metal-Organic Frameworks Based on Double- Bond-Coupled Di-Isophthalate Linkers	1400-1900	2.6	5.5 (77, 10)	5.5	42



**Figura 1(I).** A. Modelo de una parte seleccionada del un cristal de la estructura del MOF-5 [Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub> (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate)] mostrando la forma de un poro cúbico. Se ha incluido un fullereno en la estructura con el único propósito de realizar una comparación de tamaño. B. Imagen del ligando orgánico BDC enlazado a los clústeres Zn<sub>4</sub>O (el átomo de oxígeno central esta en verde).

<sup>39</sup> Luo, J.; Xu, H.; Liu, Y.; Zhao, Y.; Daemen, L.L.; Brown, C.; Timofeeva, T.V.; Ma, S.; Zhou, H.C., **Hydrogen Adsorption in a Highly Stable Porous Rare-Earth Metal-Organic Framework: Sorption Properties and Neutron Diffraction Studies**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9626

<sup>40</sup> Choi, H.J.; Dinca, M.; Long, J.R., **Broadly Hysteretic H<sub>2</sub> Adsorption in the Microporous Metal-Organic Framework Co(1,4-benzenedipyrzolate)**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7848.

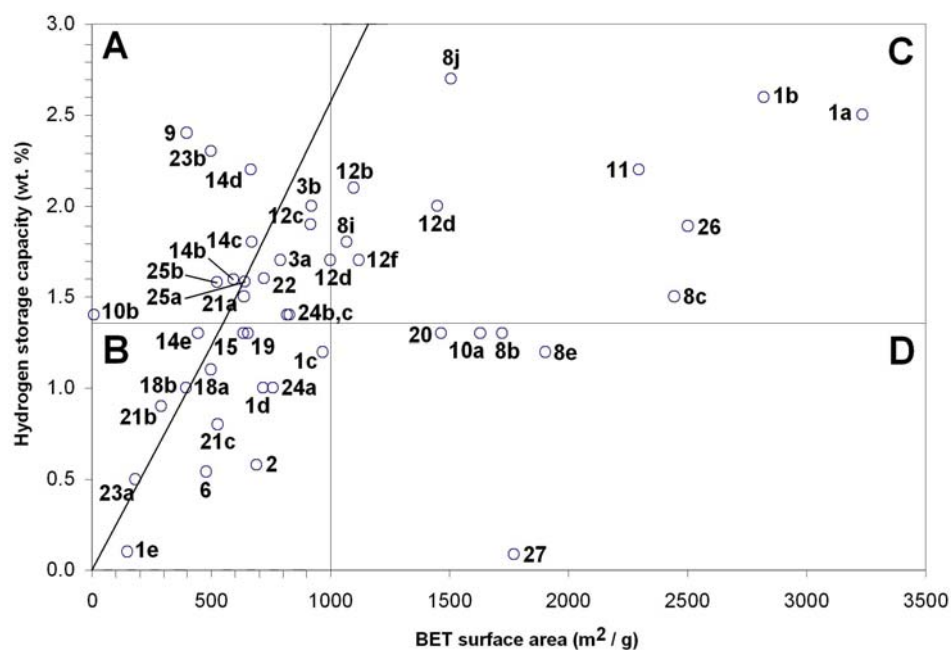
<sup>41</sup> Chen, B.; Zhao, X.; Putkham, A.; Hong, K.; Lobkovsky, E.B.; Hurtado, E.J.; Fletcher, A.J.; Thomas, K.M., **Surface Interactions and Quantum Kinetic Molecular Sieving for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> Adsorption on a Mixed Metal-Organic Framework Material**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6411.

<sup>42</sup> Wang, X.S.; Ma, S.; Rauch, K.; Simmons, J.M.; Yuan, D.; Wang, X.; Yildirim, T.; Cole, W.C.; Lopez, J.J.; de Meijere, A.; Zhou, H.C., **Metal-organic frameworks based on double-bond-coupled di-isophthalate linkers with high hydrogen and methane uptakes**, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 3145.

Como puede verse, cuando se inició esta Tesis Doctoral (2005) el número de publicaciones en el campo de la fisisorción de hidrógeno estaba en franco aumento y durante el tiempo de su confección se ha mantenido en una media de más de 225 trabajos científicos por año. Sin ánimo de ser completamente exhaustivos, vamos a proceder a comentar los hallazgos más destacables de estas publicaciones. La Tabla 1(I) resume los datos más relevantes.

Lo primero que salta a la vista de la inspección de la Tabla 1(I) es la diversidad de estructuras que se han probado respecto de la fisisorción de hidrógeno. Desde materiales de tipo carbonáceo (grafito, grafeno, SWCN, etc.) hasta zeolitas pasando por polímeros orgánicos. Uno de los materiales más utilizados son las denominadas redes metal-orgánicas (MOF de *Metal-Organic Frameworks*) en sus múltiples variaciones (COF de *Covalent Organic Framework*, IRMOF de *Isorecticular Metal-Organic Framework*, etc.). La Figura 2(I) muestra el modelo de una estructura MOF característica.

El siguiente rasgo a destacar en la Tabla 1(I) es el hecho de que no se ha descrito hasta el momento ningún material poroso que sobrepase el 3% en peso de fisisorción de hidrógeno a 77K y 1 atm, valor que está lejos del objetivo del 6% marcado por el Departamento de Energía de EEUU para el 2010, una fecha ahora muy cercana.



**Figura 3(I).** Representación del área específica de los materiales encontrados en la bibliografía y su capacidad para almacenar hidrógeno.

La Figura 3(I) resume la posible relación entre el área específica de los materiales encontrados en la bibliografía y su capacidad para almacenar hidrógeno.

Los datos indican que un área específica grande no asegura un almacenamiento de hidrógeno alto (zonas C y D de la gráfica). Esto parece lógico ya que en una matriz muy poco densa la interacción de las moléculas de hidrógeno con la estructura molecular debe ser muy limitada. Por otra parte, la naturaleza de la estructura molecular del material parece importante ya que si se comparan las regiones A y B de la Figura 3(I), para áreas semejantes y no demasiado grandes, la capacidad de almacenar hidrógeno cambia dramáticamente.

El estudio pormenorizado de la bibliografía permite obtener las conclusiones siguientes en lo que respecta a las características que un material poroso ideal debería poseer para dar lugar a una interacción con la molécula de hidrógeno en el entorno de los  $15\text{-}20\text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

- 1) Amplio volumen accesible pero en el rango de los microporos o ultramicroporos.
- 2) Una extensa superficie de contacto con una estructura molecular constituida por sistemas electrónicos conjugados del tipo grafeno, es decir, poliaromático.
- 3) Presencia de centros polarizantes como cationes litio.
- 4) Existencia de metales con centros de coordinación no saturados.

Nuestro grupo de investigación lleva trabajando varios años en el diseño y preparación de materiales órgano-inorgánicos basados en sales inorgánicas laminares. Disponemos por tanto de la experiencia suficiente para extender nuestra metodología al campo del almacenamiento de hidrógeno, de modo que las características anteriores pudieran ponerse a prueba mediante la elección apropiada de los componentes del material. Esto es lo que nos propusimos hacer por medio de la utilización de fosfatos de aluminio y zirconio, cuyas propiedades estructurales y químicas fundamentales se expondrán a continuación.

## Métodos para medir la fisisorción de hidrógeno<sup>43</sup>

La determinación de la fisisorción se puede realizar por métodos gravimétricos o volumétricos. Aunque los métodos gravimétricos son más directos (se basan en la diferencia de peso entre el absorbente y el conjunto adsorbente-absorbato), nosotros hemos utilizado en nuestro trabajo medidas volumétricas, por medio del equipo ASAP 2020 de Micromeritics. En ambos métodos son imperativas la degasificación cuidadosa del sistema, incluyendo la muestra, y la utilización de H<sub>2</sub> de alta pureza (>99.999%).

Los métodos volumétricos a presiones menores de una atmósfera están basados en la medida de la diferencia de presión desarrollada entre la referencia vacía y el depósito de muestra, ambos de volumen conocido y a la misma temperatura, cuando son cargados con dosis de gas dadas. A esta técnica se la denomina también fisisorción manométrica porque la curva de fisisorción se obtiene a través de cálculos por diferencia de presiones. Una ventaja del método volumétrico es que resulta mucho menos sensible a posibles contaminantes en el gas usado porque su presión parcial es casi insignificante. No obstante se recomienda el uso de gases de alta calidad con menos de 10 ppm de impurezas. Incluso así, para minimizar estos errores aún más, es conveniente que la cantidad de gas adsorbido sea razonablemente mayor que el volumen muerto del sistema.

El protocolo típico y los cálculos utilizados en un instrumento comercial como el ASAP 2020 de Micromeritics se detallan en la parte experimental. Tan sólo comentar aquí que, para obtener medidas confiables de la fisisorción de hidrógeno, es imprescindible una medida lo más precisa posible del volumen muerto del sistema. El procedimiento para hacer esto también se discute en la parte experimental. Se basa en la utilización de Helio y en la creencia de que el He no es fisisorbido por la sustancia problema. A este respecto, las muestras microporosas como las nuestras, quizás las más interesantes para los análisis de fisisorción de hidrógeno, son especialmente conflictivas porque nuestra experiencia y la de otros investigadores es que el He se introduce en ellas y la medida del volumen muerto proporcionada por el equipo es totalmente errónea, incluso mayor que el volumen del recipiente de medida.

En la parte experimental también describimos cómo hemos resuelto este problema de forma muy simple. En pocas palabras, se ha

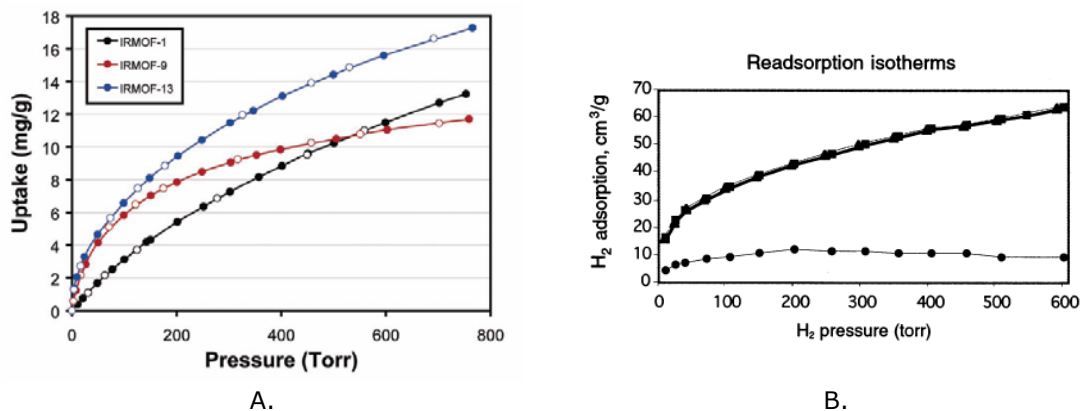
---

<sup>43</sup> Keller, J. U.; Robens, E., *A Note on Sorption Measuring Instruments.*, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2003**, 71, 37.



medido el volumen del sistema vacío, sin sustancia, y después se realizan las medidas de fisisorción de hidrógeno con un volumen de muestra suficiente para que la medida sea fiable, pero mucho más pequeño que el volumen del sistema y, por tanto, despreciable.

La Figura 4(I) muestra un ejemplo de isothermas de fisisorción de hidrógeno obtenidas de la bibliografía.

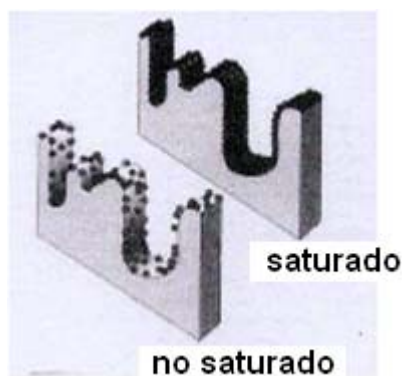


**Figura 4(I).** Ejemplo de isothermas típicas de fisisorción de hidrógeno: A. sin histéresis; B. con histéresis.

Se pueden distinguir varios detalles importantes en este tipo de curvas, que serán el objeto de la discusión principal de este trabajo:

1. El comienzo de la pendiente de la curva hasta unos 20-50 Torr.

Conciene evidentemente a la fisisorción de las primeras moléculas de hidrógeno (Figura 5(I)). La pendiente es directamente proporcional a la afinidad de las moléculas de hidrógeno por la superficie interna de los poros del material.



**Figura 5(I).** Saturación de un poro mediante la fisisorción en monocapa de un gas



En algunas de las publicaciones de la Tabla 1(I) se han obtenido experimentalmente los calores de interacción del  $H_2$  con los materiales estudiados en ellas, midiendo las isothermas de fisisorción de hidrógeno a las temperaturas de ebullición del  $N_2$  y Ar. La Tabla 2(I) resume los resultados. Hemos estimado los valores en los primeros estadios de la fisisorción (15 Torr) donde asumimos que debido a la baja concentración de gas la interacción existente es debida únicamente a la establecida entre las paredes del material y la molécula huesped.

**Tabla 2(I).** Materiales sobre los que se ha medido experimentalmente el valor de  $\Delta H_{fis}$ .

Material	PM	H <sub>2</sub> fisisorbido (15 Torr)		$\Delta H_{fis}$	Mét. <sup>a</sup>
		% peso	mol/mol		
IRMOF-1	770	0.05	0.19	4.9	G
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	605	0.17	0.51	6.1	V
MMOF-1	1000	0.25	1.25	7.1	V
MOF-74	327	0.79	1.29	8.0	G
IRMOF-11	1154	0.31	1.75	9.0	G
Mg <sub>3</sub> (NDC) <sub>3</sub>	715	0.12	0.43	9.5	V
IRMOP-51	4643	0.11	2.55	10.9	G

<sup>a</sup> V: Volumétrico; G: Gravimétrico

Por tanto, esta correlación nos permite calcular rápidamente los valores aproximados de los calores de interacción  $H_2$ /material a bajos niveles de ocupación del gas, evitando el tener que duplicar las medidas a dos temperaturas diferentes.

## 2. El final de la curva en los últimos 300 Torr.

Corresponde al relleno de los poros con moléculas de hidrógeno que, además de interaccionar con la superficie del material, interaccionan entre sí pudiéndose formar incluso multicapas. Una pendiente de esta zona de la isoterma elevada sugiere que se está lejos de la saturación, es decir, del momento en que el material no puede admitir más moléculas de  $H_2$ , lo que ocurre habitualmente a presiones más elevadas (20-60 bar; ver Tabla 1(I)).

## 3. Ocurrencia de histéresis:

La histéresis significa que la fisisorción y desorción transcurren mediante procesos con cinéticas diferentes. En la gráfica de la Figura 4(I)A no existe histéresis porque la curva de desorción (puntos huecos) es superponible con la de fisisorción (puntos sólidos). En la Figura 4(I)B se muestra la fisisorción inicial (triángulos), una segunda fisisorción tras hacer la desorción a temperatura ambiente (cuadrados) y finalmente la fisisorción tras la desorción a 77K (círculos).

## **Materiales porosos laminares: Fosfatos de zirconio y de otros metales de transición tetravalentes**

El área de la química que estudia los materiales porosos ha recibido un enorme impulso en los últimos 30 años. Paralelamente a los *materiales clásicos porosos* (carbón activo, sílice, alúmina, zeolitas), se han desarrollado materiales sintéticos con estructuras análogas a las obtenidas de la Naturaleza. Un hito importante en este campo ha sido la preparación de zeolitas sintéticas. El término zeolita se deriva del griego y se refiere a la capacidad de liberar el agua contenida en sus poros cuando se calientan. El diseño específico de estos poros ha permitido su uso como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores de iones.

Se ha dedicado un esfuerzo importante al desarrollo de materiales porosos de otro tipo con estructura tridimensional análoga a las zeolitas. A este efecto, la química de los fosfatos metálicos<sup>44</sup> con estructura laminar ha recibido mucha atención, porque son materiales versátiles cuyo manejo obedece unas ciertas reglas sencillas, lo que hemos denominado el *método sintético racional*, que conceden el suficiente conocimiento predictivo en la construcción de materiales sólidos. Este conjunto de reglas, elaboradas por nosotros a lo largo de un cierto número de años,<sup>45</sup> es modular porque comprende por un lado, el diseño y la síntesis de moléculas orgánicas apropiadas y, por otro, su introducción paso a paso en el entramado inorgánico. Las características más importantes de esta aproximación sintética a materiales sólidos basada en fosfatos metálicos laminares son las siguientes:

- Las reacciones tienen lugar a temperaturas bajas.
- Pueden funcionalizarse con moléculas orgánicas o inorgánicas, mediante enlaces covalentes o iónicos, lo que les confiere propiedades muy específicas y un campo de aplicación muy amplio.

---

<sup>44</sup> Clearfield, A., **Metal phosphate chemistry**, *Progress in Inorganic Chemistry*, vol 47, Karlin, K.D., editor, John Wiley & Sons, New York, **1998**, 373.

<sup>45</sup> <sup>a</sup> Brunet, E.; Huelva, M.; Rodríguez-Ubis, J.C., **Covalent bonding of aza-18-crown-6 to  $\gamma$ -zirconium phosphate. A new layered ion-exchanger with potential recognition capabilities**, *Tetr. Lett.*, **1994**, 35, 8697. <sup>b</sup> Brunet, E.; Huelva, M.; Vazquez, R.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.C., **Covalent bonding of crown ethers to  $\gamma$ -zirconium phosphate-new layered ion exchangers showing selective recognition**, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1578. <sup>c</sup> Alberti, G.; Brunet, E.; Dionigi, C.; Juanes, O.; De la Mata, M.J.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Vivani, R., **Shaping solid-state supramolecular cavities: chemically induced accordion-like movement of  $\gamma$ -zirconium phosphate containing polyethylenoxide pillars**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3351.

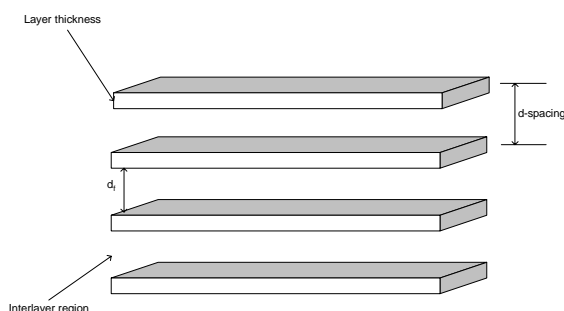
- Su funcionalización se lleva a cabo por medio de reacciones topotácticas, que no afectan a la estructura fundamental, de manera que es posible predecir la disposición relativa de sus componentes.
- Cuando las moléculas orgánicas tienen dos puntos de anclaje, es posible unir lamelas consecutivas de estas sales inorgánicas, dando lugar con facilidad a estructuras tridimensionales con pilares.

En las secciones siguientes describiremos las propiedades estructurales generales de estas sales organo-inorgánicas laminares y los logros más importantes que hemos tenido en nuestro laboratorio.

### Estructura y reacciones del $\gamma$ -fosfato de zirconio laminar

Se asume que un sólido posee una estructura laminar sólo cuando los enlaces entre los átomos pertenecientes al mismo plano son mucho más fuertes que las interacciones entre planos adyacentes. En la mayoría de los sólidos típicos laminares (grafito, arcillas, fosfatos y fosfonatos de metales tetravalentes, etc.) los átomos de una lámina están unidos por enlaces covalentes mientras que las capas se unen entre sí mediante fuerzas débiles (de van der Waals, enlace de hidrógeno, etc.).

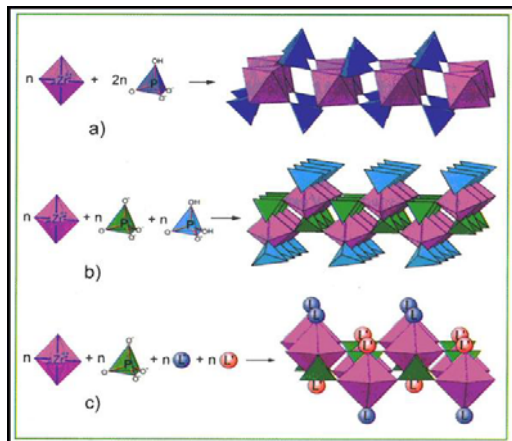
Una capa aislada puede considerarse como una macromolécula plana gigante, que denominaremos *lamela*. La distancia entre los baricentros de dos lamelas adyacentes (Figura 6(I)) se denota *distancia interlaminar* ( $d$ ). Cuando el espesor de las lamelas se sustrae de la distancia interlaminar, se obtiene el denominado espacio libre entre láminas adyacentes ( $d_f$ ). El espacio accesible entre dos láminas contiguas se denomina *región interlaminar*.<sup>46</sup>



**Figura 6(I).** Ilustración esquemática del significado de los terminos típicos que se usan para caracterizar un sólido laminar.

<sup>46</sup> Alberti G. in Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol.7 (Ed.: J. M. Lehn), Pergamon, 1996, pp. 2-187.

Las estructuras laminares formadas por el fosfato de zirconio están integradas por combinaciones de octaedros y tetraedros en tres formatos diferentes, denominados fases  $\alpha$ -,  $\gamma$ - y  $\lambda$ -ZrP, donde la coordinación del Zr varía de una a otra (Figura 7(I)).



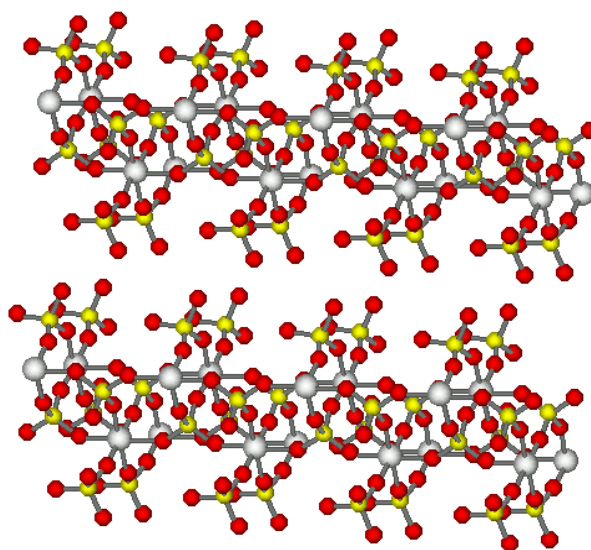
**Figura 7(I).** Representación esquemática de las tres estructuras típicas del fosfato de zirconio mediante combinaciones de octaedros y tetraedros: a)  $\alpha$ , b)  $\gamma$  y c)  $\lambda$ .

En las estructuras  $\alpha$  y  $\gamma$  el Zr se coordina octaédricamente a seis oxígenos de fosfatos circundantes. La diferencia reside en que la estructura  $\alpha$  posee todos los grupos fosfatos equivalentes, es decir, cada uno de ellos utiliza tres oxígenos para unirse a los átomos de Zr, mientras que en la fase  $\gamma$  existen dos tipos de fosfatos, uno que usa cuatro oxígenos y otro que usa dos, para unirse al Zr. Las fórmulas moleculares de las fases  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP son respectivamente  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . En la fase  $\lambda$ , descubierta más recientemente,<sup>47</sup> el Zr se coordina a cuatro oxígenos de fosfatos y a dos átomos de dos especies adicionales, uno con carga formal negativa (de haluros, carboxilatos, alcóxidos, etc.) y otro neutro (aminas, sulfóxidos, etc.).

Las estructuras organo-inorgánicas presentadas en este trabajo están basadas en la fases  $\alpha$  y  $\gamma$  del fosfato de zirconio (ZrP de ahora en adelante). La fase  $\gamma$ -ZrP posee una propiedad única: la posibilidad de reemplazar los fosfatos superficiales de cada una de sus láminas (tetraedros azules de la Figura 7(I)b) por fosfonatos. Los fosfatos internos y superficiales del  $\gamma$ -ZrP dan señales diferentes en su espectro de <sup>31</sup>P-RMN en el estado sólido y su estructura exacta cristalina se ha deducido por Clearfield y col. a partir de la difracción de rayos x de

<sup>47</sup> Poojary, D.M.; Zhang, B.; Clearfield A., **Synthesis and crystal structure of a new layered zirconium phosphate compound,  $\text{Zr}(\text{PO}_4)\text{F}(\text{OSMe}_2)$** , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2453.

polvo (Figura 8(I)),<sup>48</sup> correspondiente a la fórmula molecular  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

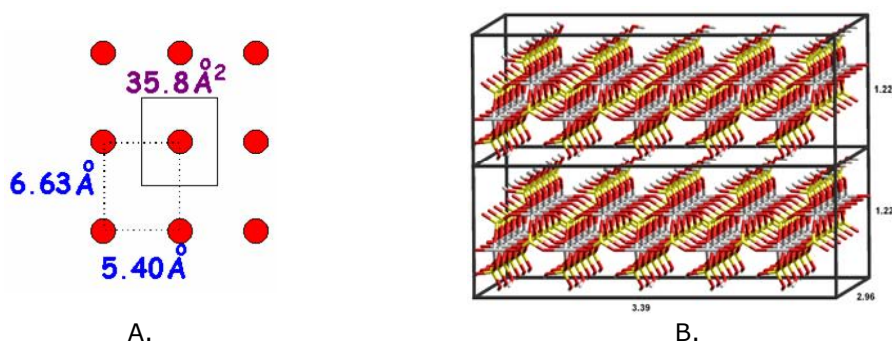


**Figura 8(I).** Modelo molecular de dos capas consecutivas de fosfato de zirconio  $\gamma$  ( $\gamma$ -ZrP). Hay dos moléculas de agua por átomo de Zr en la región interlaminar que se han omitido para aumentar la claridad del modelo.

La distancia interlaminar es de 1.22 nm y el espesor de cada lámina de 0.9 nm, lo que deja un espacio interlaminar de 0.32 nm, donde residen dos moléculas de agua por átomo de Zr. Las capas de  $\gamma$ -ZrP son bastante rígidas y su superficie está constituida por una red de fosfatos a las distancias indicadas en la Figura 9(I)A. Las medidas del contorno externo de una lámina de fórmula  $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_{60}$  también se indican en la Figura 9(I)B. El volumen total es de 12.24 nm<sup>3</sup> y el volumen atómico, obtenido del cálculo QSAR del programa Hyperchem<sup>49</sup> rinde 6.88 nm<sup>3</sup>. La densidad calculada de una lámina resultó ser de 2.3.

<sup>48</sup> Clearfield, A.; Poojary, D.M.; Zhang, B.; Dong, Y.; Peng, G., **X-ray powder structure of monoammonium-exchanged phase of  $\gamma$ -zirconium phosphate  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{NH}_4\text{HPO}_4)$** , *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13616.

<sup>49</sup> La rutina QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationships*) del programa Hyperchem permite calcular el volumen de una molécula mediante el método descrito por Bodor, N.; Gabanyi, Z.; Wong, C.K., **A new method for the estimation of partition coefficient**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3783. Por defecto, el cálculo se realiza utilizando los radios atómicos de Gavezzotti, A. **The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media and of solid-state organic reactivity**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5220.

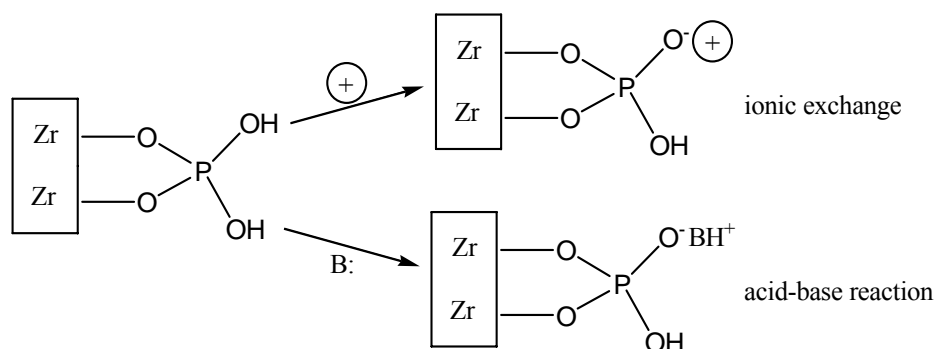


**Figura 9(I).** Parámetros volumétricos de la fase  $\gamma$ -ZrP: A) representación esquemática de la red formada por los fosfatos superficiales en una cara de una de las capas de  $\gamma$ -ZrP; B) Medidas en nm de dos láminas consecutivas correspondiente cada una a la fórmula  $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_{60}$ .

Las reacciones más importantes del  $\gamma$ -ZrP son causadas por los fosfatos superficiales:

### 1. Procesos iónicos (intercalación):

La inserción reversible de especies huésped en la región interlamina de las capas de la sal inorgánica anfitrión se denomina proceso de intercalación (Esquema 1(I)). Estas reacciones son el efecto del carácter ácido de los fosfatos superficiales.

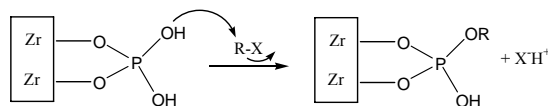


**Esquema 1(I).** Representación de la reacción de intercalación en  $\gamma$ -ZrP

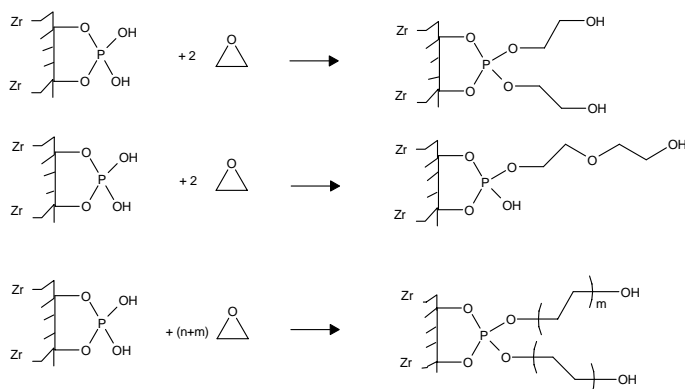
### 2. Formación de enlaces covalentes (esterificación y reacciones de intercambio)

Los fosfatos superficiales pueden actuar como nucleófilos rindiendo fosfatos orgánicos como se muestra en el Esquema 2(I).

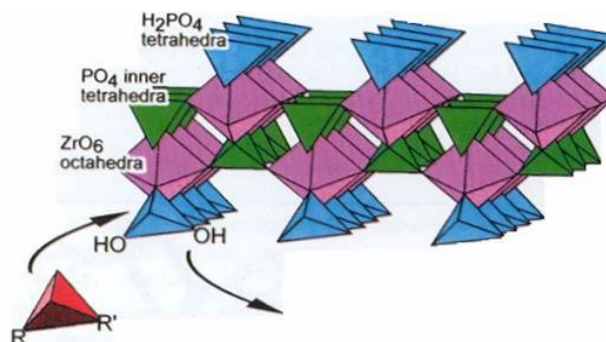
Este método se ha usado en la literatura<sup>50</sup> para obtener ésteres de etilenglicol mediante el uso de óxido de etileno como electrófilo (Esquema 3(I)). En general, estos derivados son relativamente inestables debido a la sensibilidad de los enlaces P-O a las reacciones de hidrólisis.



**Esquema 2(I).** Esterificación de los fosfatos superficiales del  $\gamma$ -ZrP.



**Esquema 3(I).** Reacciones del  $\gamma$ -ZrP con óxido de etileno.



**Figura 10(I).** Representación esquemática de la reacción de intercambio topotático de los grupos  $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$  del  $\gamma$ -ZrP con grupos fosfónicos y fosfínicos  $\text{O}_2\text{PRR}'$ .

La reacción más interesante de los fosfatos superficiales del  $\gamma$ -ZrP es aquella en la que son reemplazados por otras funciones de fósforo como los fosfonatos (Figura 10(I)). Para que esta reacción tenga lugar, las capas del  $\gamma$ -ZrP tienen que separarse primero, en un

<sup>50</sup> Yamanaka, S., *Synthesis and characterization of the organic derivatives of zirconium phosphate*, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2811.

proceso denominado *exfoliación*. La reacción de intercambio procede de modo topotáctico o, dicho de otro modo, sin afectar a la integridad y rigidez de las capas inorgánicas.

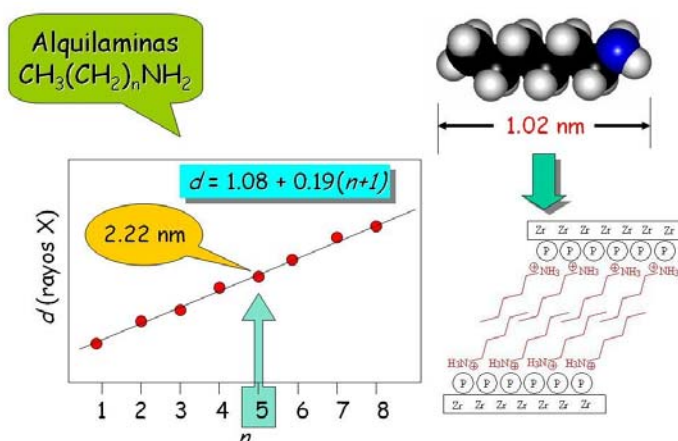
### Propiedades de intercalación del $\gamma$ -ZrP

La presencia de los dos grupos OH de los fosfatos superficiales, apuntando hacia la región interlaminar (Figura 10(I)), es la causa de la acidez del  $\gamma$ -ZrP. Las dos moléculas de agua por fosfato ácido presentes en la región interlaminar, favorecen la difusión de especies huésped. Por tanto, el  $\gamma$ -ZrP reacciona fácilmente con bases alcalinas y aminas, de forma que los cationes correspondientes se intercalan en la estructura laminar. En el caso importante de las aminas alifáticas, el proceso de intercalación se ha estudiado en detalle.<sup>51</sup> Se puede considerar formalmente como un intercambio de un protón ácido de la superficie por un grupo amonio. El área disponible alrededor de cada fosfato superficial (0.36 nm<sup>2</sup>; ver la Figura 9(I)A) sólo permite, por cada fosfato reaccionante, la presencia de una sola alquilamina puesto que su área en sección es aproximadamente de 0.20 nm<sup>2</sup>. La Figura 11(I) muestra cómo aumenta progresivamente la distancia interlaminar del  $\gamma$ -ZrP intercalado con alquilaminas con cadenas de longitud creciente.

Los datos experimentales son solo compatibles con la formación de una capa doble de alquilaminas en conformación zigzag, como se muestra en la Figura 11(I). La relación entre la distancia interlaminar y la longitud de la cadena es lineal e indica que el eje longitudinal del grupo alquilo está inclinado unos 55° respecto del plano de las capas.

<sup>51</sup> <sup>a</sup> Yamanaka, S.; Horibe, Y.; Tanaka, M., **Uptake of pyridine and n-butylamine by crystalline zirconium phosphate**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38, 323. <sup>b</sup> Clearfield, A.; Tindwa, R.M., **On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. XXI. Intercalation of amines by  $\alpha$ -zirconium phosphate**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, 41, 871. <sup>c</sup> Nowell, D.V.; Gupta, J.P., **Mechanism of some alkylammonium-ion exchanges by  $\alpha$ -zirconium bis-(monohydrogenphosphate) monohydrate**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 7, 1178. <sup>d</sup> Alberti, G.; Costantino, U., **Recent progress in the intercalation chemistry of layered  $\alpha$ -zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis**, *J. Mol. Catal.*, **1984**, 27, 235. <sup>e</sup> Clearfield, A.; Tindwa, R.M.; Ellis, D.K.; Peng, G.Z., **Intercalation of n-alkylamines by  $\alpha$ -zirconium phosphate**, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1985**, 81, 545. <sup>f</sup> Costantino, U.; Casciola, M.; Di Croce, L.; Marmottini, F., **Intercalation of  $\alpha$ - $\omega$ -alkyldiamines in layered  $\alpha$ -zirconium phosphate and the inclusion behaviour of some of the intercalates obtained**, *J. Incl. Phenom.*, **1988**, 6, 291. <sup>g</sup> García, J.R.; Trobajo, C.; Espina, A.; Khainakov, S.A., **Direct synthesis of bis(n-alkylammonium) monohydrogen phosphates by solid-vapour reaction**, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 372. <sup>h</sup> Kijima, T.; Ohe, K.; Sasaki, F.; Yada, M.; Machida, M., **Intercalation of dendritic polyamines by  $\alpha$ - and  $\gamma$ -zirconium phosphates**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, 71, 141. <sup>i</sup> Chang, T.C.; Ho, S.Y.; Chao, K.J., **Polyaniline intercalated into zeolites, zirconium phosphate and zirconium arsenate**, *J. Phys. Org. Chem.*, **1994**, 7, 371. <sup>j</sup> Hasewaga, Y.; Matsuda, R.; Kisa, M.; Iso, M., **Intercalation of N,N-dimethyl-1-phenylethylamine into  $\alpha$ -zirconium phosphate**, *J. Incl. Phenom. Mol. Macroc. Chem.*, **2002**, 42, 33. <sup>k</sup> Hasewaga, Y.; Seki, H.; Tomita, I., **Intercalation of phenylethylamines into  $\alpha$ -zirconium phosphate and characterization of intercalates**, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1991**, 10, 313. <sup>l</sup> Matsubayashi, G.; Okuno, S., **Direct intercalation of pyridinium-derivative cations into  $\alpha$ -zirconium phosphate interlayer by a redox reaction and fluorescence behavior of the intercalation compounds**, *Inorg. Chem. Acta*, **1996**, 245, 101. <sup>m</sup> Costantino, U.; Casciola, M.; Peraio, A., **Intercalation compounds of  $\alpha$ -zirconium hydrogen phosphate with heterocyclic bases and their ac conductivity**, *Solid State Ionics*, **1991**, 46, 53.



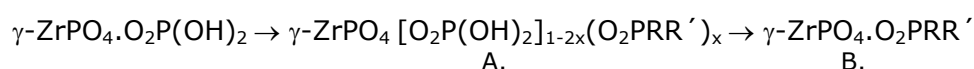


**Figura 11(I).** Intercalación de alquilaminas de longitud creciente en  $\gamma$ -ZrP. Ejemplo de una disposición en doble capa para la hexilamina.

El incremento del espaciado basal sufrido por el  $\gamma$ -ZrP con la intercalación de alquilaminas hace posible que las moléculas de agua penetren en la región interlaminar para solvatar los grupos iónicos P-O<sup>-</sup> y -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.<sup>52</sup> La dispersión coloidal así formada en agua puede ser manipulada para llevar a cabo una hidrólisis controlada de los fosfatos,<sup>53</sup> para realizar reacciones de intercambio topotáctico e insertar pilares, tal y como veremos más adelante.

### Intercambio topotáctico de los fosfatos superficiales

El reemplazo topotáctico de los grupos H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> lindando con la región interlaminar ocurre gradualmente con la formación inicial de un derivado intercambiado parcialmente (Ecuación 1(I)). Para que esta reacción tenga lugar a una velocidad razonable, las capas del  $\gamma$ -ZrP tienen que separarse o exfoliarse, ya sea por la intercalación de alquilaminas (ver más arriba) de longitud suficiente o por solvatación de las láminas inorgánicas en una mezcla de agua-acetona a 80°C.<sup>54</sup>



**Ecuación 1(I).** Reacción de intercambio topotáctico parcial (A) y total (B).

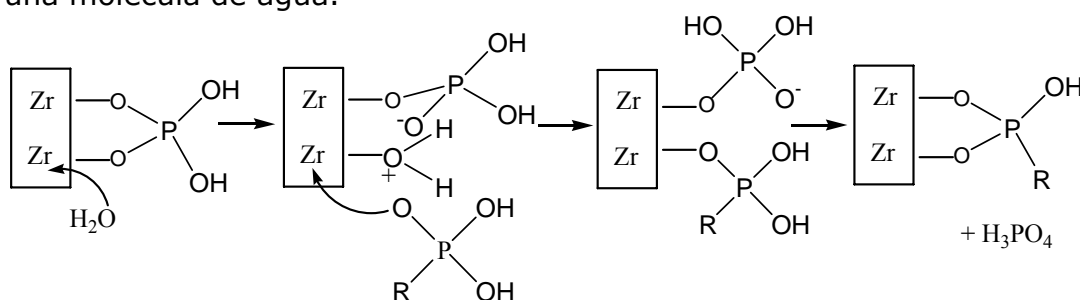
<sup>52</sup> a. Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U., **Inorganic ion-exchange pellicles obtained by delamination of  $\gamma$ -zirconium phosphate crystals**, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1985**, 107, 256. b. Lagaly, G., **Interaction of alkylamines with different types of layered compounds**, *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 43. c. Jacobson, A.J., **Colloidal dispersions of compounds with layer and chain structures**, *Mat. Sci. Forum*, 1994, 152-153, 1.

<sup>53</sup> Alberti, G.; Marmottini, F., **Preparation of layered  $\gamma$ -zirconium phosphate with a controlled degree of hydrolysis via delamination procedure**, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1993**, 157, 513.

<sup>54</sup> Alberti, G.; Dionigi, C.; Giontella, E.; Murcia-Mascarós, S.; Vivani, R., **Formation of colloidal dispersions of layered  $\gamma$ -zirconium phosphate in water/acetone mixtures**, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1997**, 188, 27.

Se pueden obtener así derivados mixtos de  $\gamma$ -ZrP, tales como  $\gamma$ -ZrP/fosfonato,  $\gamma$ -ZrP/fosfito y  $\gamma$ -ZrP/fosfinato. Así, los derivados de  $\gamma$ -ZrP se pueden representar por la fórmula general  $\text{ZrPO}_4 \cdot \text{O}_2\text{PRR}' \cdot n\text{S}$ , donde R y R' pueden ser H, OH o un grupo orgánico y S el disolvente intercalado.

El mecanismo de esta reacción ha sido propuesto por Alberti.<sup>55</sup> La reacción se cree que transcurre en varios pasos (Esquema 4(I)). En primer lugar, un enlace Zr-O con un fosfato superficial se rompe por la acción de una molécula de agua. En el siguiente paso, el agua es reemplazada por un oxígeno de un grupo fosfonato, por ejemplo, formándose así su primer enlace con la lámina. La reacción se completa cuando el segundo oxígeno del grupo fosfonato expulsa un grupo fosfato de la superficie, ya sea de modo directo o asistido por una molécula de agua.



Esquema 4(I). Mecanismo propuesto por Alberti para la reacción de intercambio topotático.

### Formación de pilares en $\gamma$ -ZrP

Se pueden obtener fases  $\gamma$ -ZrP con pilares cuando las reacciones de intercambio topotático fosfato/fosfonato ocurren al mismo tiempo en caras enfrentadas de láminas adyacentes por una molécula que posea dos grupos fosfonato. Si los pilares tienen una altura adecuada y un espaciado suficiente, el material resultante es microporoso. Este es el tema principal en el que está interesado nuestro grupo de investigación.

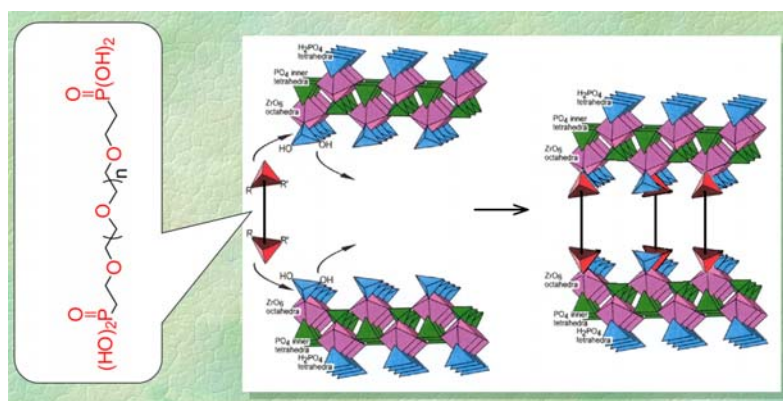
Hay varios ejemplos en la literatura<sup>56,57</sup> y provenientes de nuestro propio grupo de investigación de la formación de pilares con

<sup>55</sup> Alberti, G.; Giontella, E.; Murcia-Mascaros, S., Mechanism of the Formation of Organic Derivatives of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate by Topotactic Reactions with Phosphonic Acids in Water and Water-Acetone Media, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 2844.

<sup>56</sup> Alberti, G.; Murcia-Mascaros, S.; Vivani, R., Preparation and characterization of zirconium phosphate diphosphonates with the  $\gamma$ -structure: a new class of covalently pillared compounds, *Mat. Chem. Phys.*, 1993, 35, 187.

diversos bisfosfonatos de cadena flexible.<sup>58</sup> Por ejemplo, hemos llevado a cabo la reacción de intercambio topotáctico con bisfosfonatos de polietilenglicol de diferente longitud de cadena (Figura 12(I)).

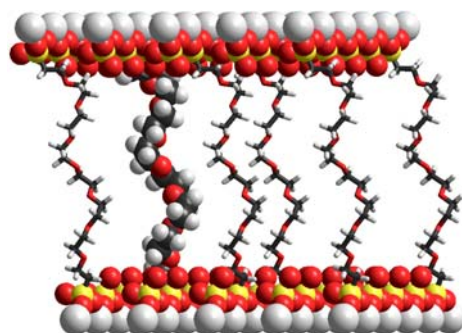
La estructura idealizada se representa en la Figura 13(I) para el derivado de pentaetilenglicol ( $n = 5$ ). Estas estructuras han mostrado, entre otras, dos propiedades destacables. La primera es que la distancia interlaminar varía de forma espectacular por la simple intercalación de metilamina. Esto nos permitió describir uno de los pocos casos en la que la porosidad de una estructura micro cristalina puede alterarse a posteriori mediante una reacción suave ácido-base en dispersión acuosa. La Figura 14(I) resume los experimentos realizados.



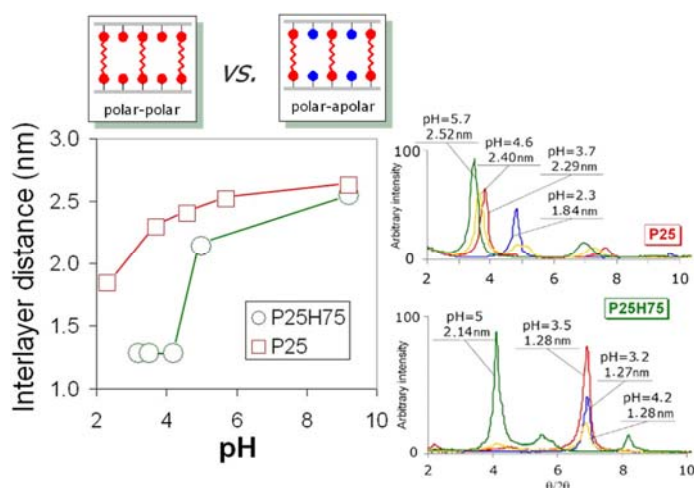
**Figura 12(I).** Esquema de la reacción de intercambio topotáctico de la fase  $\gamma$ -ZrP con bisfosfonatos derivados de polietilenglicol.

<sup>57</sup> Alberti, G.; Marmottini, F.; Murcia-Mascaros, S.; Vivani, R., **Synthesis and preliminary characterization of a covalently strained zirconium phosphate diphosphonate with interlayer microporosity**, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1655.

<sup>58</sup> <sup>a</sup> Brunet, E.; de la Mata, M.J.; Juanes, O.; Alhendawi, H.M.H.; Cerro, C.; Rodríguez-Ubis, J.C., **Solid-state reshaping of nanostructured crystals: supramolecular chirality of layered materials derived from polyethylenoxa-pillared zirconium phosphate**, *Tetrahedron: Asymm.* **2006**, *17*, 347; <sup>b</sup> Brunet, E.; de la Mata, M.J.; Alhendawi, H.M.H.; Cerro, C.; Alonso, M.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.C., **Engineering of Microcrystalline Solid-State Networks Using Cross-Linked  $\gamma$ -Zirconium Phosphate/Hypophosphite with Nonrigid Polyethylenoxadiphosphonates. Easy Access to Porously Dynamic Solids with Polar/Nonpolar Pores**, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1424.; <sup>c</sup> Brunet, E.; De la Mata, M.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.C., **Sensitized Luminescence of Lanthanides within the Walls of Polyethylenoxa-Pillared  $\gamma$ -Zirconium Phosphate**, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1517; <sup>d</sup> Brunet, E.; de la Mata, M.J.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J.C., **Solid-state reshaping of crystals: Flash increase in porosity of zirconium phosphate-hypophosphite that contains polyethylenoxa diphosphonate pillars**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 619; <sup>e</sup> Alberti, G.; Brunet, E.; Dionigi, C.; Juanes, O.; De la Mata, M.J.; Rodríguez-Ubis, J.C.; Vivani, R., **Shaping solid-state supramolecular cavities: chemically induced accordion-like movement of  $\gamma$ -zirconium phosphate containing polyethylenoxide pillars**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3351.



**Figura 13(I).** Modelo molecular idealizado de la fase  $\gamma$ -ZrP con pilares de bisfosfonato derivado de pentaetilenglicol.

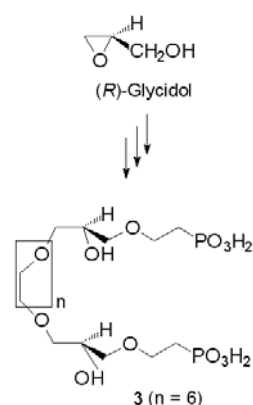


**Figura 14(I).** Variación de la distancia interlaminar de la fase  $\gamma$ -ZrP con pilares de bisfosfonato derivado de pentaetilenglicol (P25) y doblemente intercambiada con hipofosfito (P25H75).

El material denominado **P25** es una fase  $\gamma$ -ZrP que se ha sometido a un intercambio del 25% de los fosfatos superficiales por el bisfosfonato derivado del pentaetilenglicol. Lo denominamos polar-polar por la elevada polaridad de las columnas y de la superficie, respectivamente. El material **P25** posee una distancia interlaminar de 1.7 nm y confiere un carácter ácido a su dispersión acuosa (pH = 2.2). Los fosfatos remanentes en la superficie de las láminas de **P25** pueden intercambiarse en una segunda reacción con hipofosfito, con lo que los dos grupos OH de los fosfatos se reemplazan por dos átomos de H. El material resultante, denominado **P25H75**, es denominado polar-apolar porque la superficie de las láminas han dejado de ser polares como consecuencia del segundo intercambio fosfato/hipofosfito. El material **P25H75** muestra una distancia interlaminar de 1.3 nm y también confiere un carácter ácido a su dispersión acuosa (pH = 3) aunque

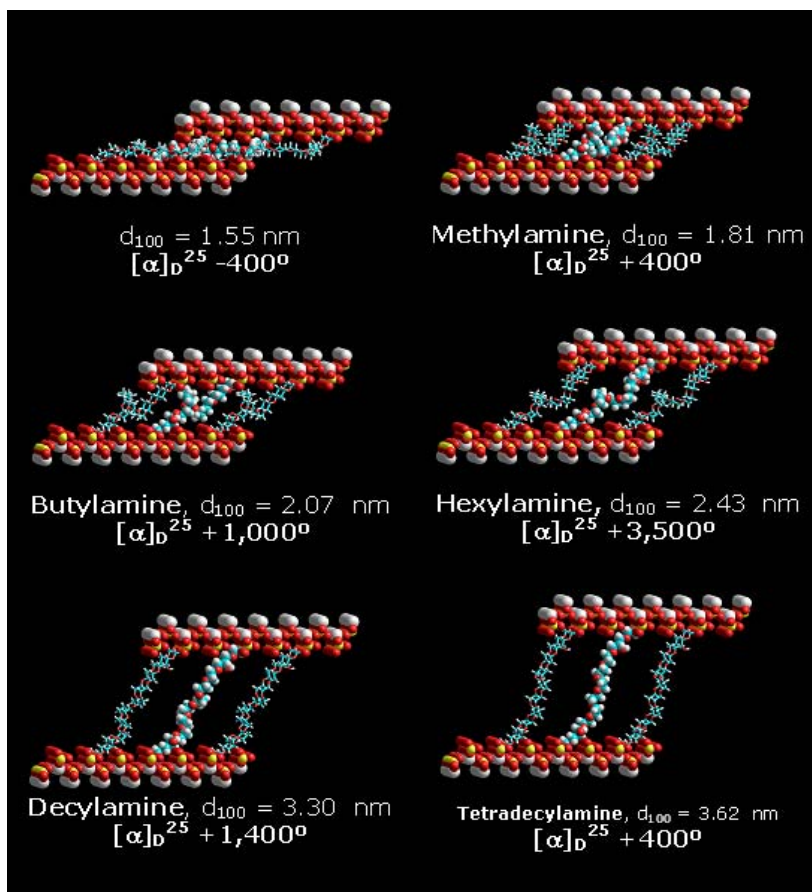
inferior a **P25** porque en **P25H75** sólo sobrevive un grupo ácido en cada fosfonato (ver Esquema 4(I)). Hemos valorado las dispersiones acuosas de **P25** y **P25H75** con metilamina, hemos extraído muestras de los sólidos micro cristalinos a diferentes valores de pH y los hemos analizado mediante difracción de rayos x de polvo. El resultado (Figura 14(I)) es un aumento espectacular de la distancia interlamina hasta aproximadamente 2.5 nm, como consecuencia de la simple intercalación de metilamina. El aumento de la distancia es especialmente brusco en el caso de **P25H75**. La amina, al reaccionar con los grupos ácidos, impide su interacción por enlace de hidrógeno con los oxígenos de las cadenas etilenpolioxa y ejerce así un efecto de cuña que levanta las cadenas en una posición perpendicular a las láminas inorgánicas (Figura 13(I)).

La segunda propiedad destacable es que, a la distancia interlamina máxima de 2.5 nm, los modelos moleculares sugieren que las cadenas de polietilenglicol mantienen la conformación helicoidal típica que tienen en disolución acuosa (Figura 13(I)). Esta disposición podría dar lugar a un material con *quiralidad supramolecular*, si dispusiéramos de un método para provocar la homo-helicidad de las cadenas. Con esta idea se sintetizaron a partir de glicidol ópticamente puro cadenas de bisfosfonato de polietilenglicol con dos estereocentros (Esquema 5(I)), las cuales podrían generar, una vez intercambiadas en la fase  $\gamma$ -**ZrP**, la homo-helicidad perseguida. Los experimentos que resume la Figura 15(I) muestran que así ha sido.



Esquema 5(I)

El material resultante de intercambiar el bisfosfonato **3** del Esquema 5(I) en la fase  $\gamma$ -**ZrP** muestra una distancia interlamina de 1.55 nm y una rotación específica  $[\alpha]_D^{25} = -400$ . A partir de este material se crean otros tantos que provienen de intercalar aminas alifáticas de longitud creciente, mediante un método similar al descrito anteriormente para la metilamina. Se observa las distancias interlaminares crecen de forma paulatina en función de la longitud de la amina. Este hecho era bien conocido y se describió en una sección anterior (Figura 11(I)). Pero lo más destacable es que la rotación óptica llega a un valor máximo en el material intercalado de hexilamina ( $[\alpha]_D^{25} = +3500$ ) para disminuir en los materiales con intercalación de aminas más largas.



**Figura 15(I).** Comportamiento de la fase  $\gamma$ -ZrP con pilares de bisfosfonato quirales (ver texto) frente a la intercalación de aminas alifáticas de longitud creciente.

Los modelos moleculares indican que la máxima helicidad de las columnas se puede alcanzar a distancias interlaminares en el entorno de 2.5 nm, que corresponde aproximadamente al material con la hexilamina intercalada que mostró el valor de rotación óptica más elevado. En los materiales con distancias interlaminares superiores a 2.5 nm, los modelos sugieren que las cadenas de polietilenglicol deben abandonar la conformación helicoidal para adoptar conformaciones en zigzag. De esta forma la quiralidad supramolecular queda comprometida, lo que está de acuerdo con la obtención de valores más bajos de rotación óptica.

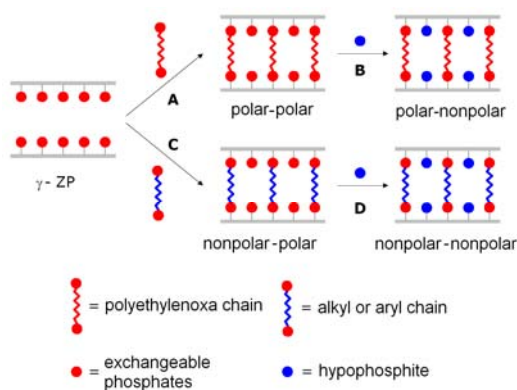
Estos son algunos de los hallazgos más importantes que hemos obtenido construyendo materiales laminares con pilares flexibles. Desgraciadamente, la utilización de estos materiales para el almacenamiento de hidrógeno, objetivo de esta Tesis Doctoral, no ha dado los resultados apetecibles (ver Resultados y Discusión) por lo que

también decidimos preparar bisfosfonatos rígidos que confirieran a los materiales una porosidad permanente.

### Confinamiento de moléculas pequeñas en fases ZrP con pilares

Como se ha mencionado al comienzo de esta introducción, la fisisorción de hidrógeno en el interior de materiales con áreas específicas muy grandes es una alternativa muy interesante que está siendo estudiada muy activamente. El objetivo es el empaquetado de las moléculas de hidrógeno tan compactamente como sea posible para obtener la densidad volumétrica más alta practicable mediante el uso de la menor cantidad posible de material poroso. Este modo de almacenar de hidrógeno implica la disminución drástica del enorme volumen ocupado por el gas en condiciones normales de presión y temperatura (1 kg de hidrógeno  $\approx 11 \text{ m}^3$ ). A este efecto, el diseño del material es crítico para que interaccione favorablemente con las moléculas de hidrógeno y reduzca su repulsión mutua.

La segunda propiedad importante que debe conseguirse en tales materiales porosos en una elevada reversibilidad en la toma y liberación del gas. La búsqueda de materiales inertes con las que efectuar esa tarea es especialmente importante. Nuestro trabajo en la construcción de redes 3D basadas en  $\gamma$ -ZrP es muy prometedor en este sentido. Como ya hemos visto, si la formación de pilares se efectúa a un nivel moderado, el material resultante es altamente poroso. Por otro lado, la polaridad de las columnas orgánicas se puede controlar fácilmente mediante la preparación de los bisfosfonatos apropiados. Además, los fosfatos superficiales remanentes del intercambio topotáctico parcial se pueden intercambiar con otras funciones de fósforo en una etapa posterior (por ejemplo, hipofosfito; ver más arriba) dando lugar a un material con las láminas inorgánicas muy apolares. La Figura 16(I) resume esta estrategia.



**Figura 16(I).** Estrategia para conseguir todas las posibles combinaciones de polaridad en materiales basados en  $\gamma$ -ZrP con pilares (ver el texto).



A partir de  $\gamma$ -ZrP la ruta A conduce a materiales donde las cadenas orgánicas son polares como las de, por ejemplo, los bisfosfonatos derivados de polietilenglicol. A partir de estos materiales, los fosfatos superficiales remanentes se pueden reemplazar por hipofosfito (ruta B) u otras funciones de fósforo, dando lugar a nuevos sólidos donde la superficie de las láminas se torna en apolar. El esquema hacia todas las combinaciones posibles se completa mediante el intercambio con bisfosfonatos apolares (ruta C), derivados de cadenas alquílicas o arílicas, y posteriormente con otras funciones de fósforo (ruta D). Todas estas posibilidades serán acometidas y estudiadas en el presente trabajo.

## Fosfonatos de Aluminio

La posibilidad de realizar estancias fuera del laboratorio habitual, por medio de las ayudas paralelas concedidas con las becas de FPU, nos ha llevado a trabajar, en colaboración con el Profesor Abraham Clearfield de la Universidad A&M de Texas en College Station, con fosfonatos de aluminio, por lo que es conveniente dar algunos datos que se conocen de su estructura.

Los precedentes inmediatos de la preparación de arilfosfonatos de aluminio se limitan fundamentalmente a un trabajo del Prof. Clearfield, en colaboración con el grupo del Dr. Bruque, del Depto. de Química Inorgánica de la Universidad de Málaga.<sup>59</sup> En este trabajo se describen hasta seis estructuras diferentes de aluminio con fenilfosfonato que se obtienen variando ligeramente las condiciones de reacción. La Tabla 1(I) resume sus principales características.

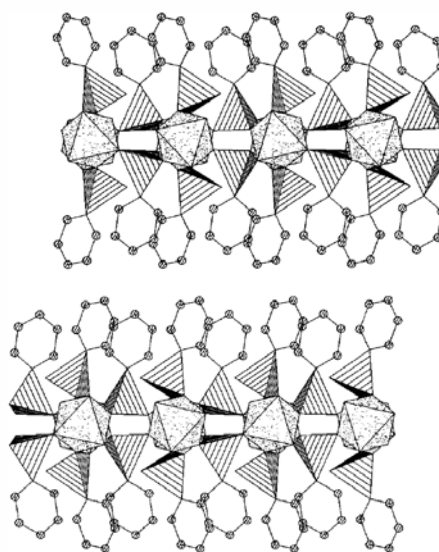
**Tabla 1(I).** Principales características de los fenilfosfonatos de aluminio descritos por los grupos de los Dres. Clearfield y Bruque.

Tipo	Fórmula	Características	Parám. de red (Å)		
			a	b	c
<b>I</b>	$\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	red hexagonal	29.2	29.2	26.4
<b>II</b>	$\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$	estructura <b>I</b> deshidratada	29.9	29.9	23.4
<b>III</b>	$\alpha\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	red ortorrómbica	9.8	29.4	9.4
<b>IV</b>	$\beta\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	red polimorfa de la <b>III</b>			
<b>V</b>	$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	red monoclinica	8.4	29.1	9.2
<b>VI</b>	$\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2$	red monoclinica	16.4	5.5	8.3

<sup>59</sup> Cabezas, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Poojary, D.M.; Clearfield, A.; Sanz, J., **Aluminum Phenylphosphonates: A Fertile Family of Compounds**, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4168. <sup>a</sup>Error! Marcador no definido.<sup>b</sup> Hasewaga, Y.; Tomita, I.; Takeo, C., **Synthesis of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate by the Fluoro-Complex Method and the Intercalation Behaviour of Some  $\alpha$ -Diimines**, *J. Incl. Mol. Recognit. Chem.*, **1990**, 9, 315.



No obstante, en la citada separata sólo describen detalladamente al material de tipo III mediante un refinamiento Rietveld de su difracción de polvo (Figura 17(I)), donde obtienen la estructura cristalina completa. Ésta presenta dos diferentes tipos de fosfonato, uno de ellos enlazado con los tres oxígenos a tres aluminios diferentes de las láminas, con una orientación perpendicular a las capas (del mismo modo a como ocurre en el  $\alpha$ -ZrP), y un segundo grupo de fosfonatos solamente enlazado con dos de sus tres oxígenos a dos aluminios diferentes con una inclinación sobre la lámina (semejante al  $\gamma$ -ZrP).



**Figura 17(I).** Estructura del  $\alpha$ -Al(O<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(HO<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·H<sub>2</sub>O (se han omitido las moléculas de agua).

En la bibliografía encontramos compuestos análogos para las composiciones de tipo (II) y del tipo (VI) a partir del ácido metilfosfónico y del ácido bencilfosfónico. Del metilfosfonato se han obtenido dos estructuras polimórficas entre sí, AlMepO- $\alpha$ <sup>60</sup> y AlMepO- $\beta$ ,<sup>61</sup> de composición Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> idéntica a la II de la Tabla 1(I). Ambas estructuras son trigonales aunque se asignan a grupos espaciales diferentes ( $\alpha$ : *P31c*;  $\beta$ : *R3c*) y sus parámetros de red son distintos ( $\alpha$ :  $a = 14.0$  Å,  $c = 8.5$  Å;  $\beta$ :  $a = 24.7$  Å,  $c = 25.3$  Å). La

<sup>60</sup> Maeda, K.; Akimoto, J.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F., **AlMepO- $\beta$ : A Novel Open-Framework Aluminum Methylphosphonate with Organo-Lined Unidimensional Channels**, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1199.

<sup>61</sup> <sup>a</sup>Maeda, K.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F., **Synthesis of the First Microporous Aluminium Phosphonate with Organic Groups Covalently Bonded to the Skeleton**, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2335. <sup>b</sup>Maeda, K.; Akimoto, J.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F., **Structure of Aluminium Methylphosphonate, AlMepO- $\beta$ , with Unidimensional Channels Formed from Ladder-like Organic-inorganic Polymer Chains**, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1033.

disposición espacial de la forma  $\beta$  se representa en la Figura 18(I). Puede verse claramente en este caso la no formación de capas sino la existencia de microcanales cuyo interior está tapizado por los grupos metilo.

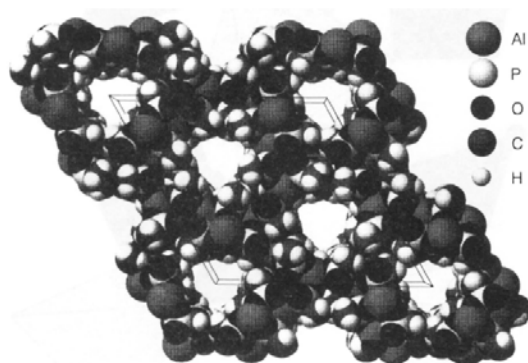


Figura 18(I). Estructura del AlMepO- $\beta$  visto a lo largo del eje c. El romboedro denota la celda unidad ( $a=b=24.650 \text{ \AA}$ ,  $c=25.299 \text{ \AA}$ ).

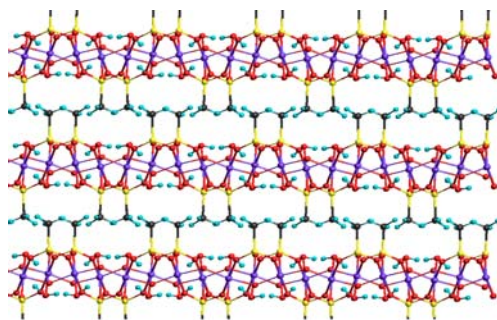
Se conocen también materiales derivados de metil y bencilfosfonato de composición idéntica a la **VI** de la Tabla 1(I) [ $\text{Al}(\text{OH})(\text{RPO}_3)$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$ )].<sup>62</sup> Como en el caso del fenilfosfonato, ambas redes son monoclinicas y su estructura es laminar, como se representa en la Figura(I) y en las Figuras 19(I), 20(I) y 21(I).

En estos casos, el grupo fosfonato se enlaza con sus tres oxígenos a tres átomos de aluminio diferentes, mientras que la valencia es compensada con el grupo hidróxido que puentea dos átomos de aluminio consecutivos (Figura (I)). Existe una molécula de agua enlazada débilmente con los aluminios que completa la coordinación octaédrica del metal. Los fosfonatos de una misma cara definen un rombo, donde la diagonal mayor es de  $10 \text{ \AA}$  y la diagonal menor de  $7.2 \text{ \AA}$ , con lo que cada fosfonato dispone a su alrededor de un área de  $36.0 \text{ \AA}^2$ .

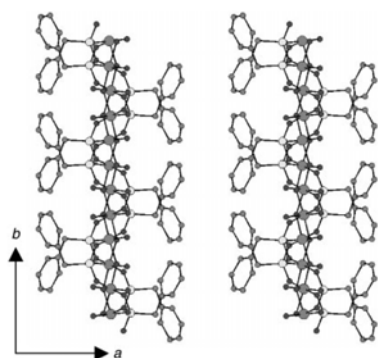
Al igual que hemos observado en los correspondientes fosfatos/fosfonatos de Zr, la longitud del resto orgánico determina la distancia interlaminar, pudiéndose producir imbricación si el tamaño

<sup>62</sup> <sup>a</sup>Sawers, L.; Carter, V.J.; Armstrong, R.; Bruce, P.G.; Wright, P.A.; Gore, B.E; *Ab Initio Structure Solution of a Novel Aluminium Methylphosphonate from Laboratory X-Ray Powder Diffraction Data*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3159. <sup>b</sup>Zakowsky, N.; Hix, G.B.; Morris, R.E., *Synthesis of a Family of Benzylphosphonates*, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2375.

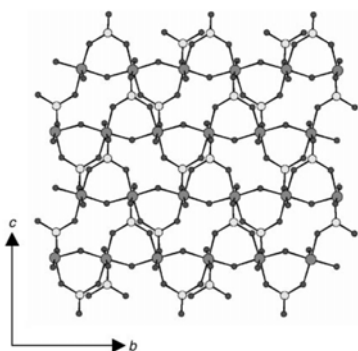
del grupo orgánico lo permite. Este es el caso del metilfosfonato (Figura 19(I)) pero no del bencilfosfonato (Figura 21(I)).



**Figura 19(I).** Estructura del  $\text{Al(OH)(CH}_3\text{PO}_3\text{)}$  visto a lo largo del eje a. Los parámetros para la celda unidad son ( $\text{\AA}$ ):  $a = 9.5$ ,  $b = 7.1$ ,  $c = 7.9$ .



**Figura 20(I).** Estructura del  $\text{Al(OH)(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PO}_3\text{)}$  visto a lo largo del eje c. Los parámetros  $b$  y  $c$  para la celda unidad son ( $\text{\AA}$ ):  $a = 15.0$ ,  $b = 7.1$ ,  $c = 9.6$ .



**Figura 21(I).** Estructura del  $\text{Al(OH)(C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PO}_3\text{)}$  visto a lo largo del eje a. Los parámetros  $b$  y  $c$  para la celda unidad son:  $c = 9.6\text{\AA}$ ,  $b = 7.1\text{\AA}$ .

Así pues, se pueden distinguir entre las estructuras de fosfonatos de aluminio dos diferentes subgrupos, en función de su composición y, por tanto, del método de síntesis:

- Estructuras de tipo tubular o con canales unidimensionales, que corresponderían a las estructuras I y II de la Tabla 1(I).
- Estructuras laminares, correspondientes a los compuestos III, IV y VI de la Tabla 1(I).



## OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la creación de materiales sólidos microcristalinos cuya estructura tridimensional pueda diseñarse de antemano y que permita por lo tanto obtener conclusiones al respecto de las características comentadas en la introducción, que debe presentar un sólido poroso para albergar H<sub>2</sub> en su interior.

### **Diseño de compuestos híbridos porosos para el almacenamiento de hidrógeno**

El conocimiento alcanzado por nuestro grupo de investigación en el uso y propiedades de la fase  $\gamma$ -ZrP y la relativa facilidad con la que éstas se pueden adaptar a nuestras necesidades, nos ha permitido establecer una estrategia sintética, dirigida hacia la preparación de materiales microcristalinos, mediante una línea racional de pensamiento, encontrada muy raramente en la química del estado sólido:

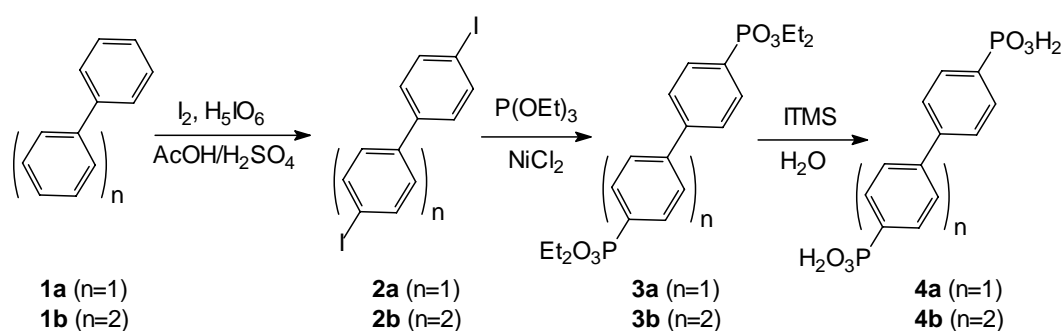
- El intercambio parcial de los fosfatos superficiales del  $\gamma$ -ZrP con bisfosfonatos que posean la funcionalidad orgánica apropiada es la principal herramienta conceptual para construir materiales con pilares de las más diversas características.
- El reemplazo de los fosfatos remanentes de un intercambio parcial por otras funciones de fósforo, como el hipofosfito, nos permite cambiar de forma efectiva y rápida la polaridad tanto del suelo como del techo de cada piso del edificio organo-inorgánico.
- Las reacciones iónicas de los fosfatos ácidos superficiales y/o de los fosfonatos dan lugar, a posteriori, a cambios drásticos en la morfología de la estructura preformada, un hecho difícil de lograr en la química de los materiales cristalinos, cuya disposición molecular raramente puede modificarse una vez construida.

Paralelamente se estudiarán sistemas derivados de estructuras aluminio-fosfonato. Aunque no disponemos del mismo grado de conocimiento de estas estructuras, la colaboración con el Prof. Clerfield nos permitirá construir redes más ligeras que con los derivados de zirconio y comparar sus comportamientos.

## Preparación de bisfosfonatos

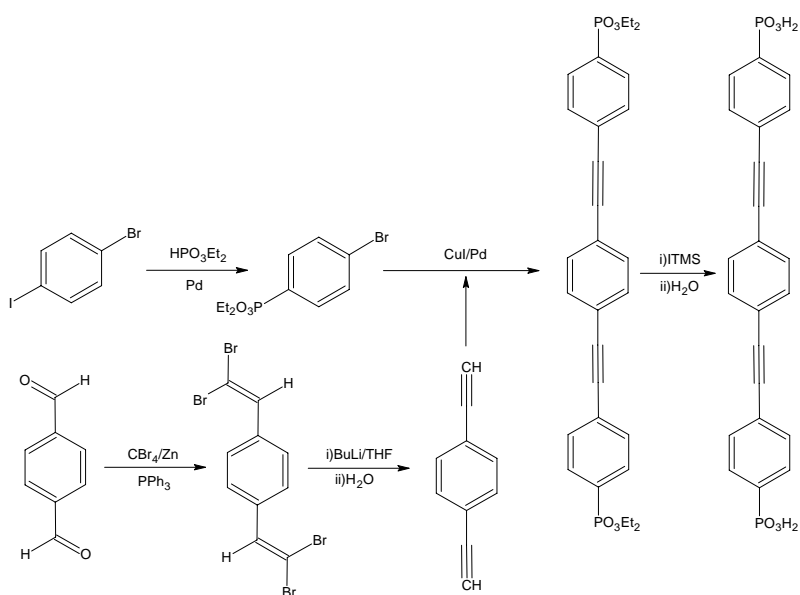
En primer lugar es necesario la preparación de los componentes orgánicos que se van a intercambiar en el sistema.

Como primer objetivo procederemos a la preparación de moléculas bisfosfonato de derivados poliaromáticos con distinta longitud de cadena orgánica, tal y como se expresa en el Esquema 6(I).



**Esquema 6(I).** Ruta sintética de los compuestos poliaromáticos.

Más adelante se sintetizarán derivados de tipo poliacetileno bisfosfonato que se sintetizarán de acuerdo con el esquema sintético mostrado a continuación para su comparación con la serie anterior.



**Esquema 7(I).** Ruta sintética de los compuestos polifeniletinilos.

## **Construcción de redes organo-inorgánicas**

Estos compuestos orgánicos se introducirán dentro de las láminas de  $\gamma$ -ZrP mediante reacciones de intercambio topotáctico. Aquí se contemplará la posibilidad de realizar un rango variante de niveles de intercambio entre diferentes estructuras comprobando como altera esto el comportamiento del proceso en estudio.

Posteriormente se procederá al segundo intercambio con ácido hipofosforo para sustituir los fosfatos intercambiable remanentes de la estructura por hipofosfito, lo que supone conceptualmente la sustitución de los grupos OH situados hacia la región interlaminar por sendos H, lo que supone un cambio drástico en la porosidad de los materiales.

Se estudiará adicionalmente la intercalación de metales ligeros muy polarizantes (principalmente  $\text{Li}^+$ ) a la estructura por sustitución de los protones ácidos de los grupos OH de las láminas para comprobar el efecto de los mismos sobre los sistemas sintetizados en este trabajo.

## **Caracterización de los materiales**

Todas estas series de compuestos se caracterizarán por medio del uso de las técnicas habituales en estos casos para la determinación inequívoca de su estructura (Rayos X de policristal, RMN sólidos, TGA, Análisis elemental, etc.).

## **Determinación de sus propiedades estructurales**

El análisis y comprensión de estos resultados lleva al conocimiento de tridimensional detallado de la red a través del uso de simuladores de modelos estructurales. Completando así, el entendimiento de los procesos confinados que tienen lugar en ellos.

## **Almacenamiento de hidrógeno**

Por último, se llevará a cabo el estudio de fisisorción de  $\text{H}_2$  sobre una serie de muestras preseleccionadas, para lo cual se hará uso del equipo ASAP 2020, disponible en nuestro laboratorio y del cual se añadirá más adelante un breve epígrafe incluyendo las claves de su manejo y las posibilidades que este ofrece.





***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

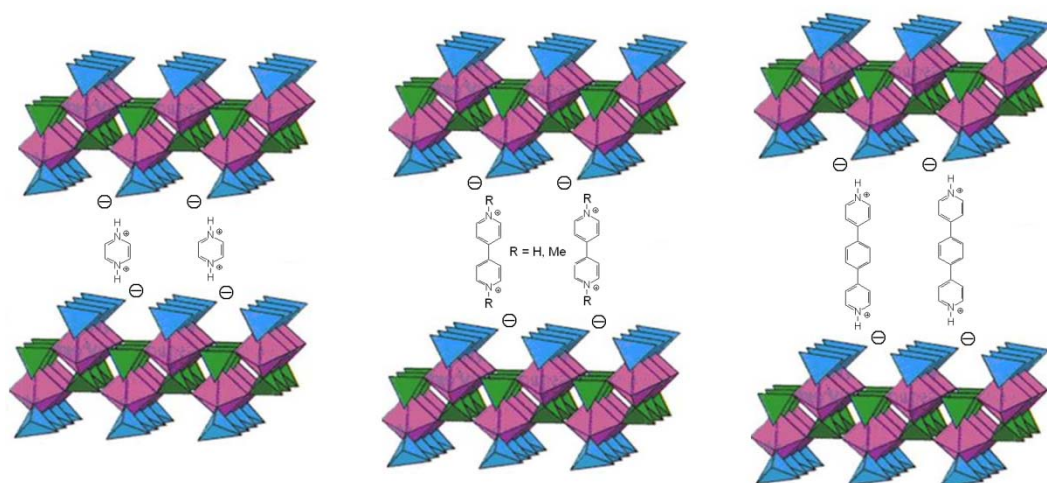
***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN***



## MATERIALES DERIVADOS DE $\gamma$ -ZrP POR INTERCALACIÓN DE AMINAS AROMÁTICAS

El objetivo primordial de esta Tesis Doctoral es el estudio de las propiedades de fisisorción de  $H_2$  de materiales porosos organo-inorgánicos, diseñados a partir de redes inorgánicas fundamentadas en fosfatos de metales tetravalentes y de moléculas orgánicas apropiadas.

Una opción accesible con relativa facilidad es la construcción de materiales de intercalación, aprovechando las propiedades ácidas de la fase  $\gamma$ -ZrP explicadas en la Introducción. Describiremos en este apartado los materiales sintetizados intercalando las aminas aromáticas pirazina, 4,4'-bipiridina, N,N'-dimetil-4,4'-bipiridina y el 1,4-di(4'-piridil)benceno (Figura 1(SC)). Se han elegido estas aminas aromáticas de diversa longitud y se han intentado intercalar en diferentes proporciones respecto de la fase  $\gamma$ -ZrP, con el fin de producir huecos de diverso tamaño dentro de la matriz. En la Figura 1(SC) se muestra esquemáticamente la estructura tridimensional de estos productos.



**Figura 1(SC).** Estructura esquemática de la intercalación en  $\gamma$ -ZrP de las aminas aromáticas estudiadas.

Para lograr la intercalación o, lo que es lo mismo, la reacción ácido-base, se debe inducir previamente la exfoliación de la red inorgánica en una disolución de agua:acetona 1:1 a 85°C (ver la Parte Experimental). Unos veinte minutos después de formar la dispersión coloidal de la fase  $\gamma$ -ZrP, se añaden las aminas correspondientes, suspendidas o disueltas en la misma mezcla de disolventes y el conjunto se mantiene a 85°C durante 72 horas. La floculación de estos materiales transcurre muy lentamente, a lo largo de varias horas. Los

sólidos obtenidos se separan por centrifugación y se lavan con sucesivas porciones de agua y acetona. Los productos recién centrifugados pero húmedos se introducen en una estufa a 80 °C para eliminar el exceso de humedad. Por último, se acondicionan en un desecador conteniendo una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>, que proporciona una humedad relativa del 90%. El producto almacenado en estas condiciones durante tiempos superiores a 72 horas se denomina *acondicionado*.

La Tabla 1(SC) resume las diversas proporciones empleadas de amina respecto de la fase  $\gamma$ -ZrP, indicándose el acrónimo del material resultante correspondiente. En la Tabla se adelanta también el nivel de incorporación a la red inorgánica, determinado como se explicará más adelante. El acrónimo de cada material refleja la estructura (**GZr** para  $\gamma$ -ZrP; **Pz**, **BPy**, **PQT** y **PhDPy**, para la pirazina, 4,4-bipiridina, PARAQUAT y 1,4-di(4'-piridil)benceno, respectivamente) y el nivel en % de incorporación de grupo amino por átomo de Zr en la fase  $\gamma$ -ZrP (número final).

**Tabla 1(SC).** Niveles de intercalación obtenidos con las aminas aromáticas estudiadas.

Amina	Eq base/eq $\gamma$ -ZrP	Conc. base (M·10 <sup>-3</sup> )	Zr(PO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )R <sub>x</sub> ·zH <sub>2</sub> O <sup>a</sup>		Acrónimo del material
			x	z	
Pirazina	0.35	5.6	0.17	1.30	<b>GZrPz35</b>
	0.62	9.8	0.21	1.30	<b>GZrPz45</b>
	0.97	15.3	0.24	1.30	<b>GZrPz50</b>
4,4'-Bipiridina	0.28	4.4	0.24	0.87	<b>GZrBPy50</b>
	0.64	10.0	0.27	0.92	<b>GZrBPy55</b>
	0.99	15.5	0.28	0.87	<b>GZrBPy60</b>
N,N'-dimetil- 4,4'-bipiridina	0.30	4.8	0.20	0.98	<b>GZrPQT40</b>
	0.63	9.8	0.21	1.17	<b>GZrPQT42</b>
	0.99	15.7	0.22	1.23	<b>GZrPQT44</b>
1,4-di(4'-piridil)	0.27	8.3	0.24	2.07	<b>GZrPhDPy48</b>
	0.42	8.3	0.25	2.07	<b>GZrPhDPy50</b>
Benceno	1.37	21.7	0.42	1.00	<b>GZrPhDPy85</b>

<sup>a</sup> Formula general: [R=C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Pz); C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (BPy); C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (PQT); C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (PhDPy)] determinada a partir del análisis elemental, <sup>31</sup>P-RMN en estado sólido y TGA (ver texto).

La Tabla 1(SC) muestra que en los casos de **Pz**, **BPy** y **PQT** el nivel de intercalación aumenta de forma muy moderada cuando se incrementa el número de equivalentes de base por equivalente de  $\gamma$ -ZrP. Así, en el caso de los materiales **Pz** un aumento de tres veces el número de equivalentes sólo provoca la incorporación de 7 moléculas más respecto de las 17 iniciales por 100 átomos de Zr. En el caso de los materiales **BPy** y **PQT** los aumentos son de 4 y 2 moléculas respectivamente. Sin embargo, en los materiales **PhDPy**, el número de moléculas casi se duplica (de 24 a 42) con un aumento del número de equivalentes en un factor 5. Volveremos a recordar estos hechos

cuando algo más adelante discutamos la estructura de estos materiales.

La caracterización completa se lleva a cabo como se indica a continuación. La Figura 2(SC) muestra el espectro "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN del compuesto **GZrBPy60**, a modo de ejemplo.

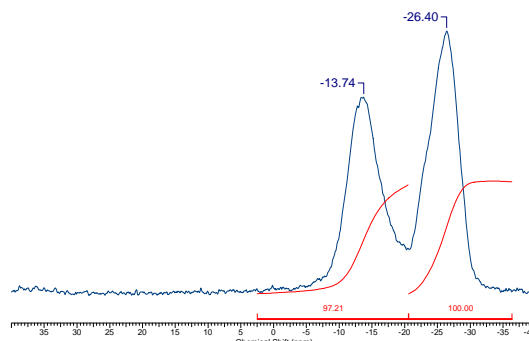


Figura 2(SC). Espectro "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN del **GZrBPy60**

En él se observan las dos señales de igual intensidad (-16 y -27 ppm) típicas de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa<sup>1</sup> y que corresponden, respectivamente, a los fosfatos de la superficie (Figura 1(SC); tetraedros azules) y a los internos (Figura 1(SC); tetraedros verdes). Como era de esperar, la intercalación por reacción ácido-base entre los fosfatos de la superficie y las aminas aromáticas no altera la estructura de la fase  $\gamma$ -ZrP. Los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales de la Tabla 1(SC) son prácticamente idénticos al de la Figura 2(SC).

La Tabla 2(SC) resume los resultados de la caracterización de estos materiales mediante el análisis elemental, la termogravimetría y la difracción de rayos x.

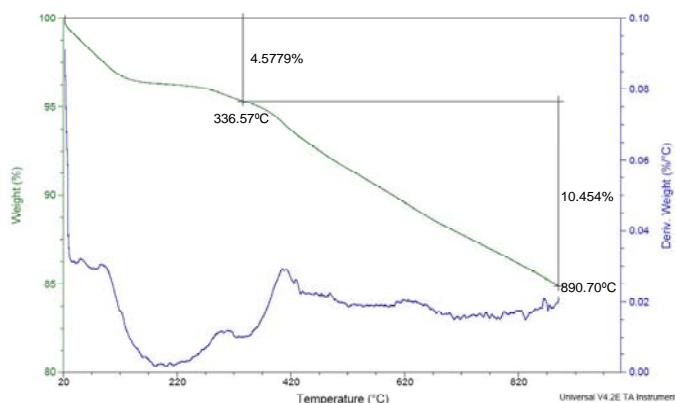
Tabla 2(SC). Caracterización de los compuestos de intercalación de la fase  $\gamma$ -ZrP con las aminas aromáticas estudiadas.

Material	Zr(PO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )R <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub> <sup>a</sup>		TGA (%) 150-1000°C		Rayos X (nm)	Microanálisis					
	x	z	Exp.	Calc.		C%	Exp. H%	N%	C%	Calc. H%	N%
<b>GZrPz35</b>	0.17	1.30	9.5	13.4	1.20	2.6	1.7	1.5	2.6	1.5	1.5
<b>GZrPz45</b>	0.21	1.30	10.3	15.1	1.21	3.1	1.6	1.9	3.1	1.4	1.8
<b>GZrPz50</b>	0.24	1.30	11.0	16.3	1.20	3.5	1.7	2.1	3.6	1.4	2.1
<b>GZrBiPy50</b>	0.24	0.87	12.4	16.6	1.39	8.5	1.7	2.1	8.5	1.7	2.0
<b>GZrBiPy55</b>	0.27	0.92	11.8	17.8	1.39	9.4	1.8	2.3	9.5	1.8	2.2
<b>GZrBiPy60</b>	0.28	0.87	11.5	18.2	1.39	9.9	1.8	2.5	9.8	1.8	2.3
<b>GZrPQT40</b>	0.20	0.98	12.6	16.2	1.42	8.5	2.0	1.8	8.5	1.9	1.7
<b>GZrPQT42</b>	0.21	1.17	16.5	16.7	1.42	8.7	2.1	1.9	8.8	2.0	1.7
<b>GZrPQT44</b>	0.22	1.23	12.7	17.0	1.42	8.9	2.1	1.9	9.1	2.1	1.8
<b>GZrPhDPy48</b>	0.24	2.07		19.4	1.66	12.4	2.2	1.5	12.3	2.2	1.8
<b>GZrPhDPy50</b>	0.25	2.07		19.9	1.67	12.8	2.2	1.5	12.7	2.2	1.9
<b>GZrPhDPy85</b>	0.42	1.00		49.6	1.85	20.5	2.0	3.0	20.3	1.9	3.0

<sup>a</sup> R=C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Pz); C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (BPy); C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (PQT); C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (PhDPy)

<sup>1</sup> Clayden, N., *Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 1877.

El análisis elemental y la termogravimetría (TGA) nos permiten obtener la fórmula molecular completa, incluyendo las moléculas de agua de los materiales *aconicionados*. La TGA es una técnica destructiva que nos da a conocer cómo la muestra pierde peso según se le va aplicando una temperatura creciente. La Figura 3(SC) muestra la curva TGA del material **GZrBPY60**, a modo de ejemplo.



**Figura 3(SC).** Curva del análisis termogravimétrico del material **GZrBPY60**.

La primera pérdida de peso, que se produce en los primeros 120°C aproximadamente, corresponde a la pérdida de agua y es la que nos permite determinar el contenido de la misma (columna "z" de la Tabla 2(SC)).

A partir de esta temperatura hasta los 900°C finales se observa una pérdida continua de peso correspondiente a la eliminación del componente orgánico y a la deshidratación final del fosfato de zirconio a pirofosfato.<sup>2</sup> La Tabla 2(SC) contiene los porcentajes de pérdida total observados para cada material y los calculados en función de la fórmula molecular obtenida a partir del análisis elemental. La coincidencia de ambos valores es razonable.

Finalmente, el valor de la distancia interlaminar nos lo proporciona la difracción de Rayos X de polvo (Figura 4(SC)), mediante la aplicación de la ley de Bragg a la señal de difracción que aparece con un ángulo de incidencia  $2\theta$  más bajo, que en estos espectros es siempre la que presenta una mayor intensidad (insertos de la Figura 4(SC)). Con las distancias interlaminares (Tabla 2(SC)) y la ayuda del programa Hyperchem se pueden construir modelos moleculares

<sup>2</sup> Szirtes, L.; Szeleczy, A.M.; Rajeh, A.O.; Shakshooki, S.K., **Thermoanalytical investigations of several layered zirconium salts and their derivatives. Part II**, *J. Therm. Anal.*, **1998**, 53, 905.

apropiados que nos den una idea de cómo se disponen las moléculas orgánicas en la región interlamilar.

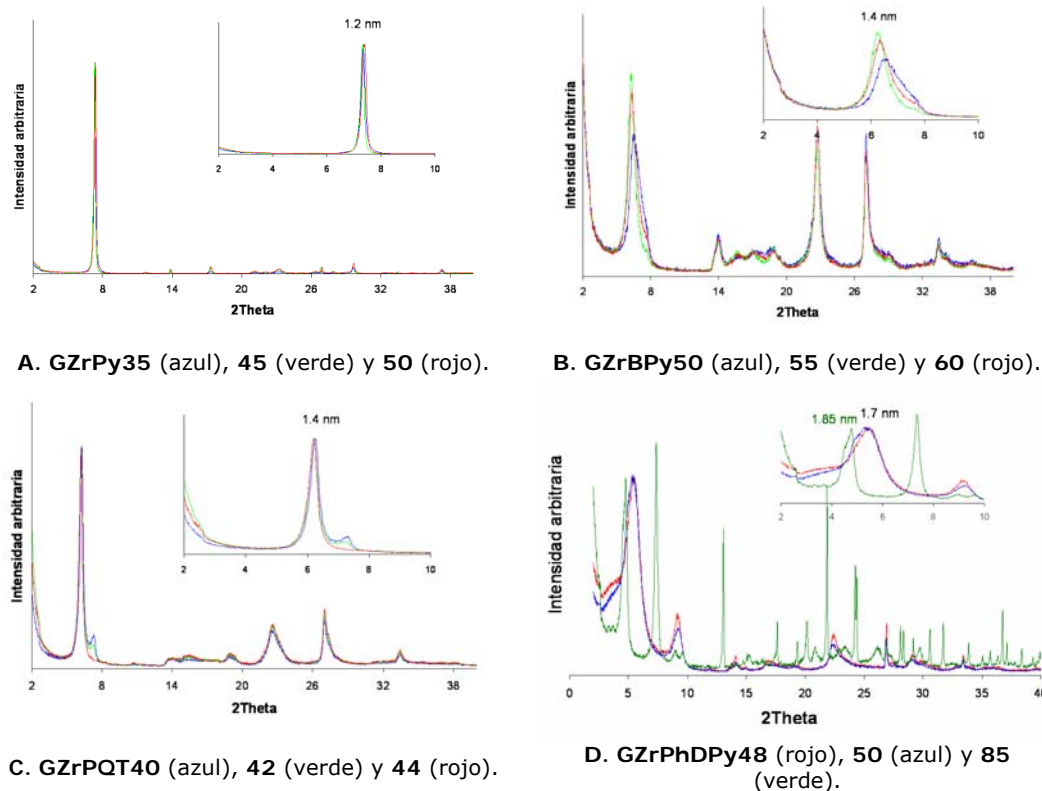
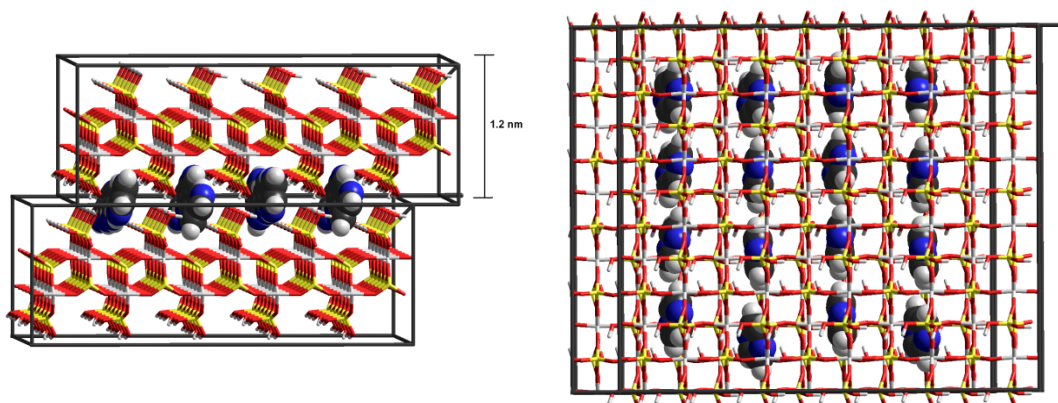


Figura 4(SC). Difractogramas de rayos x de polvo de los materiales indicados.

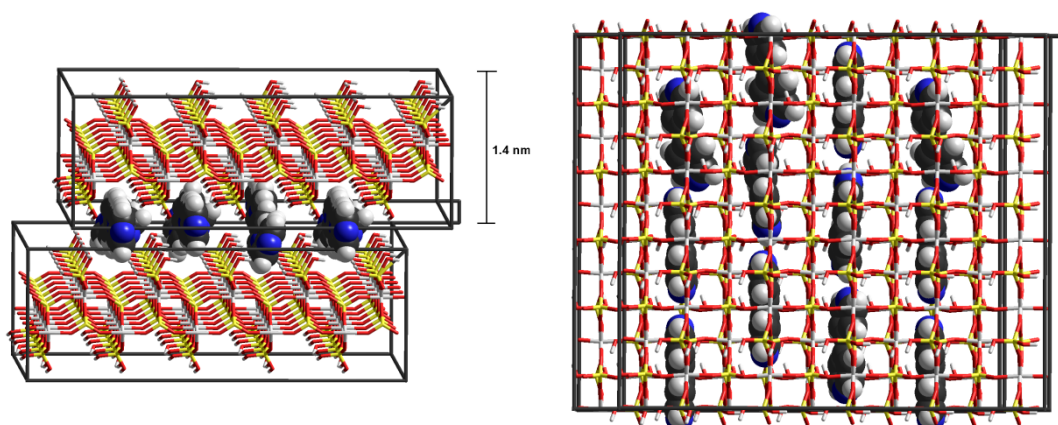
La distancia entre capas de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa es de 1.2 nm. Los materiales **Pz**, con pirazina intercalada, poseen la misma distancia por lo que cabe deducir que las moléculas orgánicas encuentran acomodo en los intersticios que existen entre las capas sin necesidad de que estas se separen. En efecto, el modelo de Hyperchem permite situar las moléculas de pirazina en las galerías longitudinales que dejan en la región interlamilar las hileras de los fosfatos superficiales (Figura 5(SC) A).

La intercalación de **BPy** aumenta la distancia interlamilar hasta 1.4 nm. Los modelos (Figura 5(SC) B) sugieren que las moléculas de 4,4'-bipiridina deben disponerse con el eje que pasa por los dos átomos de nitrógeno paralelo al plano de las láminas, rellenoando las galerías aludidas anteriormente. El hecho de añadir dos grupos metilo a las moléculas de **BPy** y convertirlas en **PQT** no cambia prácticamente nada la situación ya que la distancia interlamilar se mantiene en el entorno próximo de los 1.4 nm. Esto refuerza la

suposición de que las moléculas orgánicas se disponen como se ha explicado para la **BP**y ya que es la única manera de que los dos nuevos metilos, que se sitúan a lo largo del eje principal de la molécula, no provoquen que la distancia interlaminar se modifique.



**Figura 5(SC) A.** Modelos moleculares de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP (60 átomos de Zr por lámina) con **Pz** intercalada mostrando la distancia interlaminar experimental y una disposición idealizada de las moléculas orgánicas a lo largo de los canales de la estructura (ver texto).

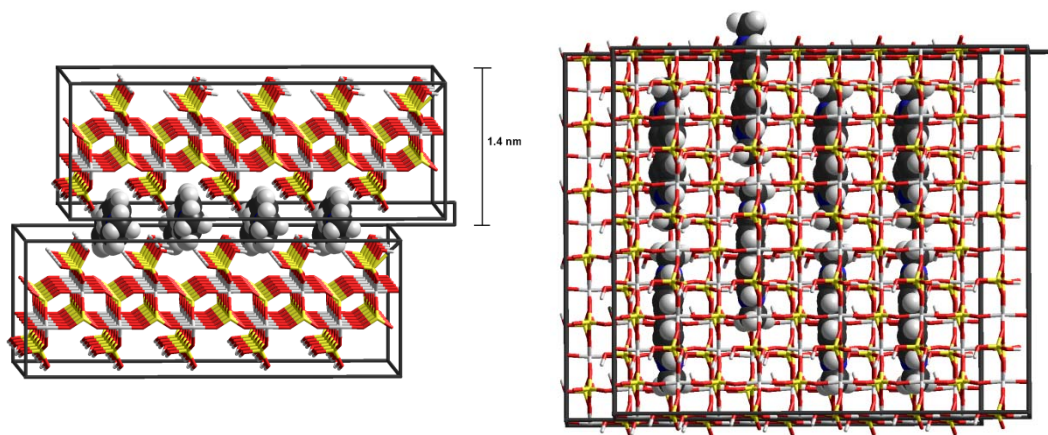


**Figura 5(SC) B.** Modelos moleculares de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP (60 átomos de Zr por lámina) con **BP**y intercalado mostrando la distancia interlaminar experimental y una disposición idealizada de las moléculas orgánicas a lo largo de los canales de la estructura (ver texto).

Como se mencionó al comentar la Tabla 1(SC), el aumento de la estequiometría de la amina al efectuar la reacción de intercalación no afecta fundamentalmente al nivel de incorporación de **Pz**, **BP**y y **PQT**. Esto sugiere que, dada una cantidad suficiente de estos compuestos en el medio de reacción, la fase  $\gamma$ -ZrP toma el máximo posible de ellos. En el caso de **Pz** y **BP**y resulta llamativo que el número de moléculas incorporadas sea prácticamente el mismo, o incluso mayor para este



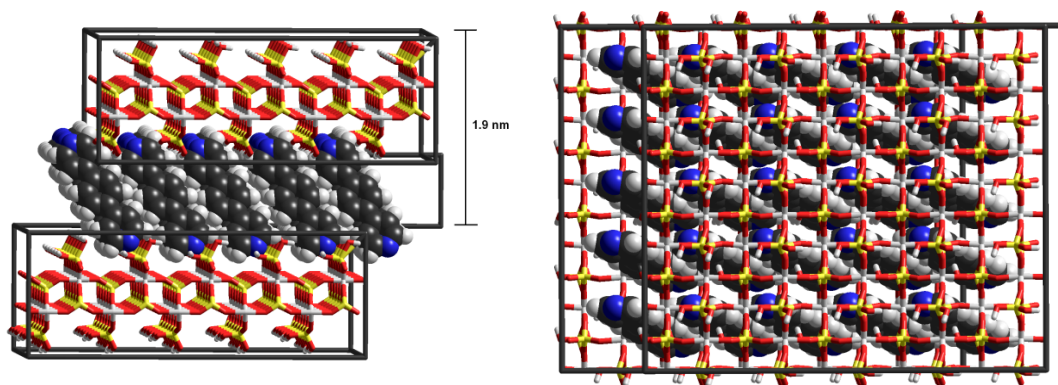
último (unas 20 moléculas por 100 átomos de Zr), cuando **Pz** contiene un anillo y **BPY** dos y, por tanto, una molécula tiene el doble de tamaño que la otra. Lo lógico hubiera sido que se hubieran incorporado el doble de moléculas de **Pz** que de **BPY**. Los modelos permiten dar una explicación a este hecho. La minimización matemática de la posición de las moléculas de **Pz** para calcular la estructura de mínima energía (Figura 5(SC) A) conduce a un modelo en el que los anillos de **Pz** se disponen con el eje que pasa por los átomos de nitrógeno fundamentalmente perpendicular al plano de las láminas inorgánicas. Esto hace que las moléculas de **Pz** se deban situar en hileras ocupando sus hidrógenos mucho del espacio lateral disponible. Sin embargo, en el caso de **BPY**, el eje principal de la molécula se sitúa paralelo a las láminas, ahorrándose espacio. En el caso de **PQT** el número de moléculas intercaladas es menor que con **BPY**, lo que es lógico considerando esta disposición paralela y el tamaño de los grupos metilo que repercute directamente sobre el espacio disponible.



**Figura 5(SC) C.** Modelos moleculares de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP (60 átomos de Zr por lámina) con **PQT** intercalado mostrando la distancia interlamina experimental y una disposición idealizada de las moléculas orgánicas a lo largo de los canales de la estructura (ver texto).

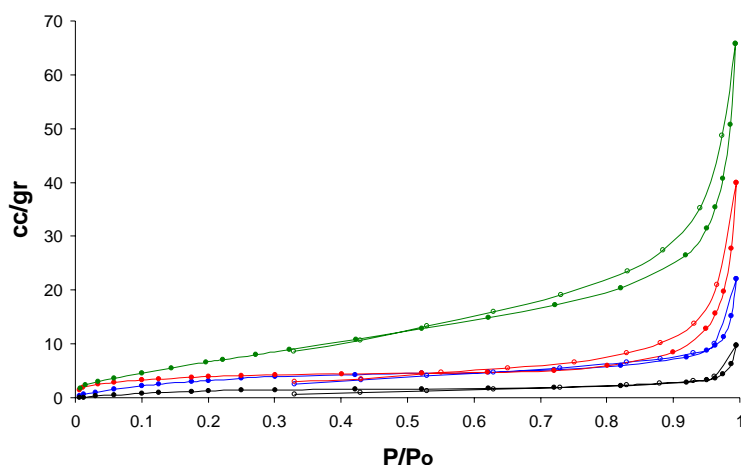
En el caso del 1,4-di(4'-piridil)benceno (**PhDPy**) la distancia basal se incrementa sustancialmente respecto de la de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa, hasta 1.7 nm aproximadamente. Por otra parte, el número de moléculas incorporadas sí depende de la estequiometría inicial de la reacción y, además, la distancia interlamina varía ligeramente con el nivel de intercalación (Tablas 1 y 2(SC)), llegando a casi 1.9 nm cuando se incorporan hasta 42 moléculas de **PhDPy** por cada 100 átomos de Zr. La única manera de colocar un número tan elevado de moléculas es con su eje longitudinal fundamentalmente perpendicular a los planos de las dos láminas inorgánicas. El modelo de Hyperchem así lo sugiere. Las 25 moléculas de **PhDPy** por los 60 átomos de Zr de

la Figura 6(SC) D se pueden disponer como se indica, con una inclinación de unos  $20^\circ$  respecto de la vertical. Este sería el caso del material de mayor incorporación (**GZrPhDPy85**). En los materiales con niveles de incorporación inferiores, con la distancia interlaminar algo menor (1.7 nm), el modelo sería semejante sólo que quitando prácticamente una de cada dos moléculas y aumentando su grado de inclinación hasta casi  $40^\circ$ .



**Figura 5(SC) D.** Modelos moleculares de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP (60 átomos de Zr por lámina) con **PhDPy** intercalado mostrando la distancia interlaminar experimental y una disposición idealizada de las moléculas orgánicas a lo largo de los canales de la estructura (ver texto).

A continuación se muestran las isothermas BET que se han medido en los productos con intercalación de las aminas aromáticas estudiadas (Figura 6(SC)).



**Figura 6(SC).** Isothermas BET del **GZrPz50** (azul), **GZrBPy60** (rojo), **GZrPQT42** (verde) y **GZrPhDPy50** (negro).

Estas isothermas son de tipo Ib (ver la Parte Experimental), teniendo cierta participación de área externa. En la Tabla 3(SC) se resumen los valores de área superficial total, microporosa y externa, que han presentado estos materiales.

**Tabla 3(SC).** Área específica calculada de las isothermas BET.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		
	Microporosa	Externa	Total
<b>GZrPz50</b>	10.2 (72%)	3.9 (28%)	14.1
<b>GZrBPy60</b>	10.7 (80%)	2.7 (20%)	13.4
<b>GZrPQT42</b>	15.3 (51%)	15.0 (49%)	30.3
<b>GZrPhDPy50</b>	4.4 (75%)	1.5 (25%)	5.9

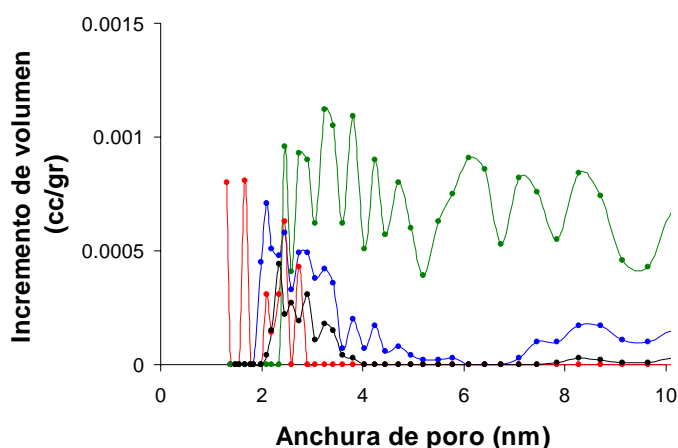
Como puede observarse en la Tabla el área total es pequeña en todos los casos, siendo en su mayor parte de carácter microporoso. En general este es un resultado lógico ya que los datos experimentales de caracterización y los modelos moleculares sugieren estructuras con muy poco espacio libre. Sin embargo, observando los valores en particular existen algunos detalles sorprendentes como, por ejemplo, que el material **GZrPhDPy50** muestre la menor área superficial. El estudio estructural de este material sugiere que las 25 moléculas de **PhDPy** por 100 átomos de Zr se disponen a un ángulo con la vertical de unos 40°, dejando huecos de tamaño apreciable en la estructura, en comparación con los otros materiales estudiados.

En la Figura 7(SC) se muestra el resultado del cálculo de la distribución del tamaño de poro de estos sólidos. Para ello, hemos utilizado el modelo de Tarazona,<sup>3</sup> en el que se considera que los poros son de naturaleza cilíndrica y que hemos estimado, a través de los modelos, es la aproximación que más se ajusta a nuestros productos. El resultado sugiere que los materiales de intercalación estudiados no tienen un tamaño de poro bien definido, ya que presentan un incremento en la contribución al volumen del sistema prácticamente constante a través de todo el rango de distribución de poro observado.

Todas estas apreciaciones parecen indicar que el espacio libre entre las láminas no es accesible a las moléculas de N<sub>2</sub> y que el método sólo permite detectar los huecos libres que se encuentren

<sup>3</sup> Evans, R.; Marconi, U.M.B.; Tarazona, P., **Fluids in Narrow Pores: Adsorption, Capillary Condensation, and Critical Points**, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 2376.

entre los agregados de partículas que se hayan formado. Este resultado es semejante al obtenido por otros autores en materiales de naturaleza muy diferente. Aunque el  $N_2$  no sea capaz de alcanzar la estructura microporosa interna del material, el  $H_2$  sí podría llegar a hacerlo debido a su menor diámetro cinético<sup>4</sup> y por ello, a pesar de la baja área estimada por el método BET, hemos creído que seguía siendo interesante realizar las medidas de fisisorción de  $H_2$ , cuyos resultados se pormenorizarán en el capítulo correspondiente.

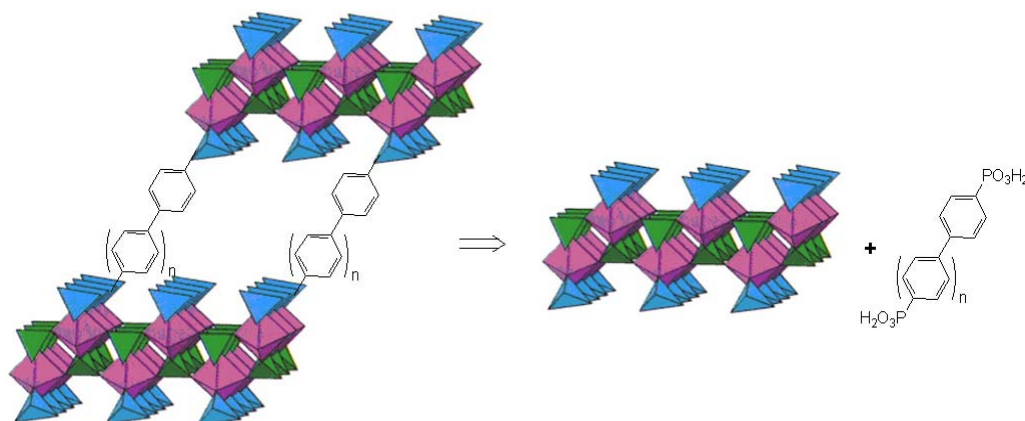


**Figura 7(SC).** Distribución de poro del **GZrPz50** (azul), **GZrBPy60** (rojo), **GZrPQT42** (verde) y **GZrPhDPy50** (negro).

<sup>4</sup> Park, K.S.; Ni, Z.; Côté, A.P.; Choi, J.Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.J.; Chae, H.K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M., **From the Cover: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks**, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 10186.

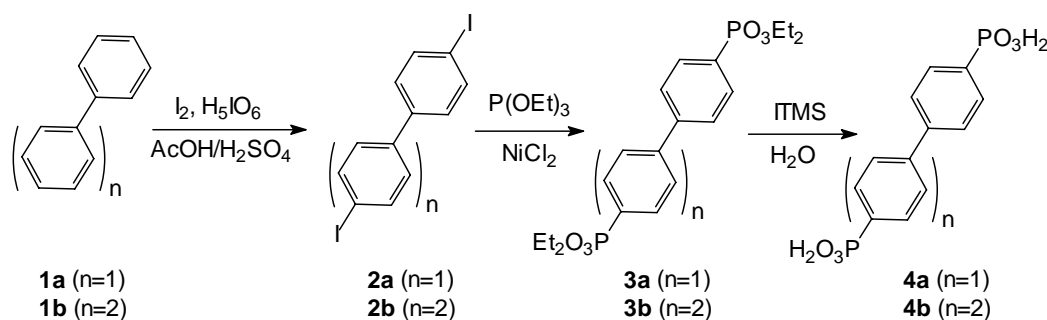
MATERIALES DERIVADOS DE  $\gamma$ -ZrP CON POLIFENILBISFOSFONATOS

Como se indicó en la Introducción y Objetivos, un método para obtener sólidos laminares con porosidad controlada es la formación de derivados de  $\gamma$ -ZrP a partir de bisfosfonatos de cadena rígida, como la de los polifenilos. La Figura 8(SC) da una idea esquemática de la estrategia.



**Figura 8(SC).** Estrategia para la preparación de derivados de  $\gamma$ -ZrP con polifenilbisfosfonatos.

Por tanto, el primer paso necesario es la preparación de los bisfosfonatos, que se ha llevado a cabo como se indica en el Esquema 1(SC).



**Esquema 1(SC).** Ruta sintética de los derivados poliaromáticos.

Utilizaremos el *p*-terfenilo (**1b**) como ejemplo para ilustrar los diversos procedimientos empleados. La reacción de sustitución electrófila clásica<sup>5</sup> con yodo nos permitió activar las posiciones extremas de los anillos (**2b**) para poder introducir fácilmente los

<sup>5</sup> Zauharf, J.; Bandrauk, A. D.; Truong, K. D.; Michel, A., *Synthesis of Diacyanomethyl and Nitrosubstituted p-Polyphenyls and Their Salts*, *Synthesis*, **1995**, 703.

grupos fosfonato (**3b**) mediante una reacción típica de Arbuzov<sup>6,7</sup> con trietilfosfito y cloruro de níquel anhidro como catalizador. La ruptura del éster fosfónico con yoduro de trimetilsililo<sup>8</sup> y posterior tratamiento con agua conduce al ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico (**4b**) con un 45% de rendimiento global.

La Figura 9(SC) muestra el espectro de CP-MAS <sup>13</sup>C-RMN de sólidos del 4,4''-diiodo-*p*-terfenilo (**2b**; Esquema 1(SC)). En él pueden distinguirse los carbonos directamente unidos a iodo a 98 ppm, que presentan una intensidad muy baja porque no están directamente unidos a hidrógeno y con la polarización cruzada (CP) no ganan tanta intensidad como el resto de las señales del espectro. Los desplazamientos observados se corresponden con los esperados.

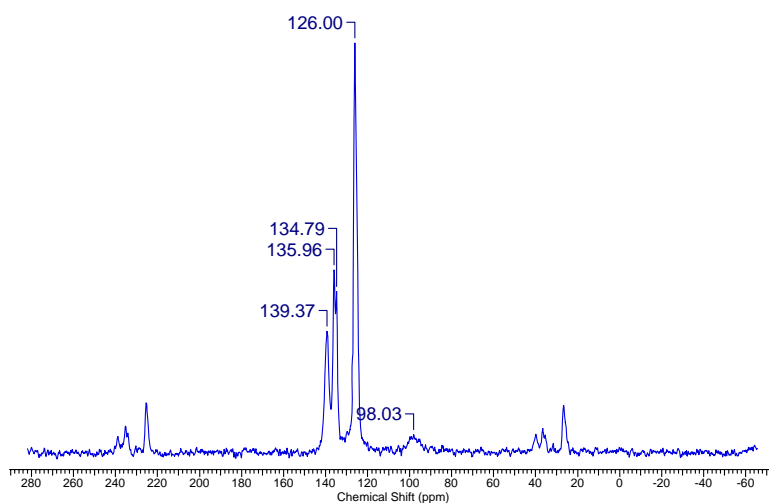


Figura 9(SC). Espectro CP-MAS <sup>13</sup>C-RMN de sólidos del 4,4''-diiodo-*p*-terfenilo.

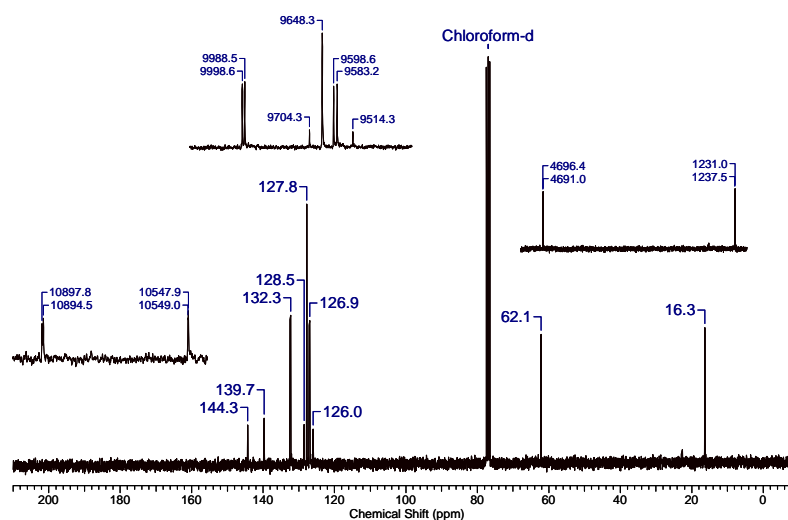
El espectro de masas (EI) presenta el pico base a  $m/z = 481.9$  que se corresponde con la masa molecular del producto.

El espectro de <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) del 4,4''-*p*-terfenilbisfosfonato de etilo (**3b**; Esquema 1(SC)) se representa en la Figura 10(SC). En él se observan los desdoblamientos de las señales de carbono debido al acoplamiento con el fósforo, lo que es indicativo de que la reacción de Arbuzov ha tenido lugar.

<sup>6</sup> Bhattacharya, A.K.; Thyagarajan, G., *The Michaelis-Arbuzov rearrangement*, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 415.

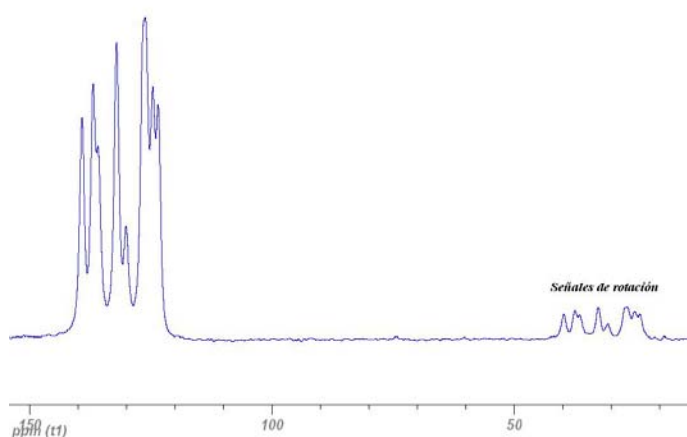
<sup>7</sup> Wang, Z.; Heising, J.M.; Clearfield, A., *Sulfonated Microporous Organic-Inorganic Hybrids as Strong Bronsted Acids*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10375.

<sup>8</sup> Jung, M.; Lyser, M., *Quantitative dealkylation of alkyl ethers via treatment with trimethylsilyl iodide. A new method for ether hydrolysis*, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 3761.



**Figura 10(SC).** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) del 4,4''-*p*-terfenilbisfosfonato de etilo.

En el espectro de CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico (Figura 11(SC)) se observa la desaparición de los etilos de los ésteres fosfónicos (señales a 62 y 16 ppm en la Figura 10(SC)), por lo que sabemos que la reacción se ha completado y el producto es el deseado.

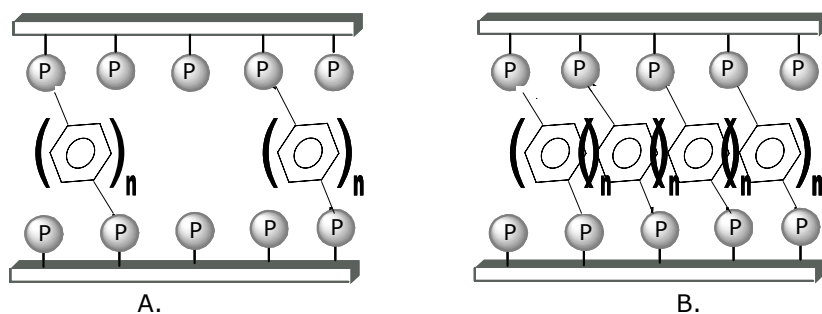


**Figura 11(SC).** Espectro CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico.

Todo este estudio se ha realizado análogamente para los demás compuestos descritos en el Esquema 1(SC), habiéndose identificado todos ellos de forma positiva.

Como se ha comentado en la Introducción, existen diferentes métodos para unir covalentemente ácidos fosfónicos al  $\gamma$ -ZrP. En nuestro caso, las reacciones de intercambio topotáctico se llevaron a cabo previa exfoliación de la fase de inorgánica, mediante su dispersión en agua:acetona 1:4, calentada a reflujo. Se aumentó la cantidad de acetona respecto de la mezcla 1:1 habitual debido a la baja solubilidad en agua de los derivados polifenílicos. Una vez formada la dispersión coloidal de  $\gamma$ -ZrP (20 minutos) se añadió el ácido correspondiente, suspendido en la misma mezcla de disolventes mediante una adición lenta (seis horas), para no producir un incremento repentino de la concentración del ácido en la reacción y favorecer así la homogeneidad del material. Posteriormente, se mantuvo en estas condiciones durante 72 horas con permanente agitación. La floculación de estos materiales fue muy lenta (varias horas). Los sólidos obtenidos se separaron por centrifugación y se lavaron con sucesivas porciones de agua y acetona. Estos productos recién centrifugados húmedos se introdujeron en una estufa a 80 °C para eliminar el exceso de humedad. Por último, los productos se acondicionaron en un desecador conteniendo una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$ , que proporciona una humedad relativa del 90%. El producto almacenado en estas condiciones durante tiempos superiores a 72 horas se denomina *acondicionado*.

Con el fin de preparar materiales con porosidad variable, las reacciones de intercambio topotáctico se han llevado a cabo con diversas proporciones de ácido bisfosfónico respecto del  $\gamma$ -ZrP, con el fin de dejar huecos más o menos grandes en la estructura, como se esquematiza en la Figura 12(SC).



**Figura 12(SC).** Representación esquemática de  $\gamma$ -ZrP intercambiada al 25(A) y 100%(B).

La Tabla 4(SC) resume las diversas proporciones empleadas de ácido bisfosfónico respecto del  $\gamma$ -ZrP indicando el acrónimo del material resultante correspondiente. En la Tabla se adelanta también el nivel de incorporación de los fosfonatos a la red inorgánica, determinado como



se explicará más adelante. El acrónimo de cada material refleja la estructura (**GZr** para  $\gamma$ -ZrP; **BPh** ó **TPh** para los bisfosfonatos **4a** y **4b**, respectivamente) y el nivel en % de reemplazo de los fosfatos intercambiables de  $\gamma$ -ZrP por fosfonatos (número final).

**Tabla 4**(SC). Proporciones empleadas polifenilbisfosfonatos/ $\gamma$ -ZrP en las reacciones de intercambio topotático con los derivados 4a y b (Esquema 1(SC)).

Ácido 4 (n)	Eq ac/eq $\gamma$ - ZrP	Conc. Ácido (M·10 <sup>-3</sup> )	% <sup>a</sup>	Acrónimo del material
<b>a</b> (2)	0.20	1.0	28	<b>GZrBPh30</b>
	0.44	2.0	41	<b>GZrBPh40</b>
	0.65	2.9	54	<b>GZrBPh55</b>
	1.00	5.0	56	<b>GZrBPh60</b>
<b>b</b> (3)	0.20	1.0	26	<b>GZrTPh25</b>
	0.44	2.0	36	<b>GZrTPh35</b>
	0.65	2.9	39	<b>GZrTPh40</b>
	1.00	5.0	59	<b>GZrTPh60</b>

<sup>a</sup> El nivel de intercambio se obtuvo mediante el análisis elemental, <sup>31</sup>P-RMN en estado sólido y TGA (ver texto).

De esta manera hemos conseguido una batería de materiales con tamaño de poro presumiblemente diferentes, que se ha regulado tanto con la longitud de la cadena como con el número de pilares introducidos.

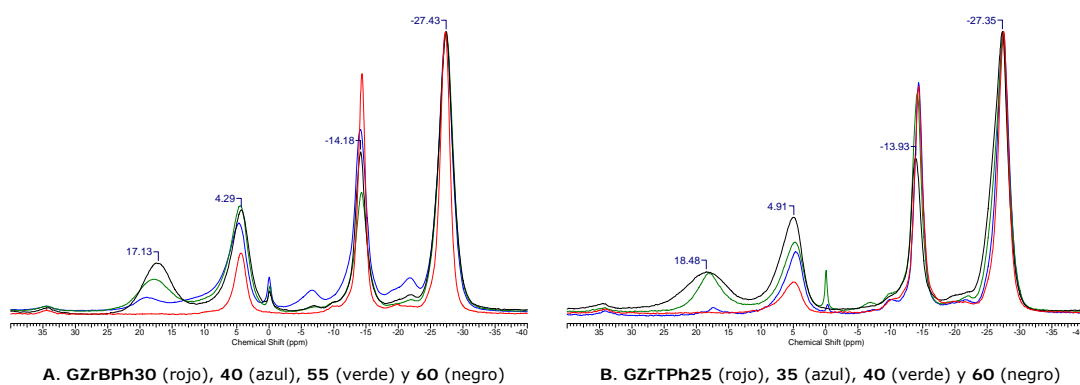
Como en el caso de los materiales de intercalación, la composición de los diferentes sólidos obtenidos se determina mediante distintas técnicas: análisis elemental, difracción de RX, TGA, y RMN en estado sólido. A continuación se detallan algunos aspectos característicos de estos estudios.

La Figura 13(SC) muestra los espectros “no CP” MAS <sup>31</sup>P-RMN de los compuestos de las series **GZrBPh** y **GZrTPh**. El estudio de las señales típicas de estos materiales en los espectros registrados sin la técnica de polarización cruzada (“no CP”) permite determinar de manera directa el nivel de intercambio de los materiales creados.

Como se menciono anteriormente, la fase  $\gamma$ -ZrP nativa da dos señales de igual intensidad en el espectro MAS <sup>31</sup>P-RMN (-16 y -27 ppm) correspondientes respectivamente a los fosfatos intercambiables de la superficie (Figura 8(SC); tetraedros azules) y a los internos no intercambiables (Figura 8(SC); tetraedros verdes). Los desplazamientos de estas señales se alteran muy poco por la sustitución fosfato/fosfonato en la superficie de las láminas, si bien la señal del fosfato superficial, en la proximidad de -14 á -16 ppm,

disminuye de intensidad en consonancia con su nivel de reemplazo por el fosfonato orgánico. Es importante constatar que la diferencia de desplazamientos entre los átomos de fósforo de los fosfatos interno y superficial ( $\Delta\delta \approx 12$  ppm) es una consecuencia del diferente número de átomos de zirconio a los que el fósforo se une a través de los oxígenos significando que, a mayor número, mayor apantallamiento. Puede estimarse que cada unión O-Zr significa un apantallamiento del fósforo en aproximadamente 6 ppm.

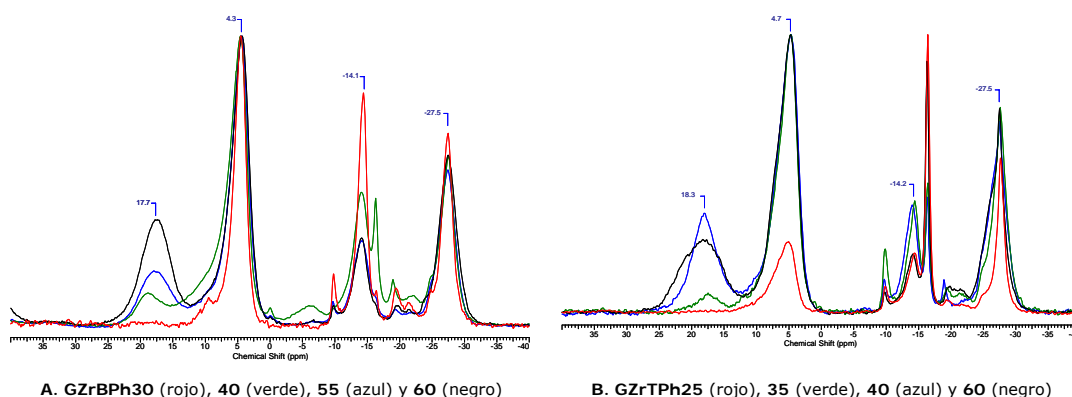
Las señales a -27 ppm de los espectros de la Figura 13(SC) pertenecen por tanto a los fosfatos no intercambiables, que no han sufrido alteración en la reacción de intercambio. La intensidad de estas señales (100%) se toma como referencia para medir las áreas de las demás señales del espectro. Las resonancias a -14 ppm, atribuibles a los fosfatos intercambiables, sufren una merma considerable en intensidad en todos casos (desde un 25 hasta un 55% aproximadamente respecto de la señal a -27 ppm), lo que prueba que este fosfato superficial ha desaparecido parcialmente.



**Figura 13(SC).** Espectros MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales indicados.

A bajos niveles de intercambio (25-30%; espectros en rojo en la Figura 13(SC)) se observa la presencia de una señal a  $\approx 5$  ppm atribuible al átomo de fósforo de los fosfonatos. Cuando el nivel de intercambio aumenta, se observa una nueva señal a  $\approx 18$  ppm, es decir, unas  $\approx 13$  ppm más desapantallada que la del fosfonato anclado covalentemente a la matriz inorgánica. Utilizando la regla del apantallamiento de 6 ppm por cada enlace O-Zr, aplicada ahora a los fosfonatos, la señal a  $\approx 18$  ppm podría atribuirse a grupos fosfonato libres, no unidos a la fase  $\gamma$ -ZrP, ya que el desapantallamiento de  $\approx 13$  ppm se correspondería con la pérdida de los dos enlaces O-Zr que le deberían sustentar a la matriz inorgánica.

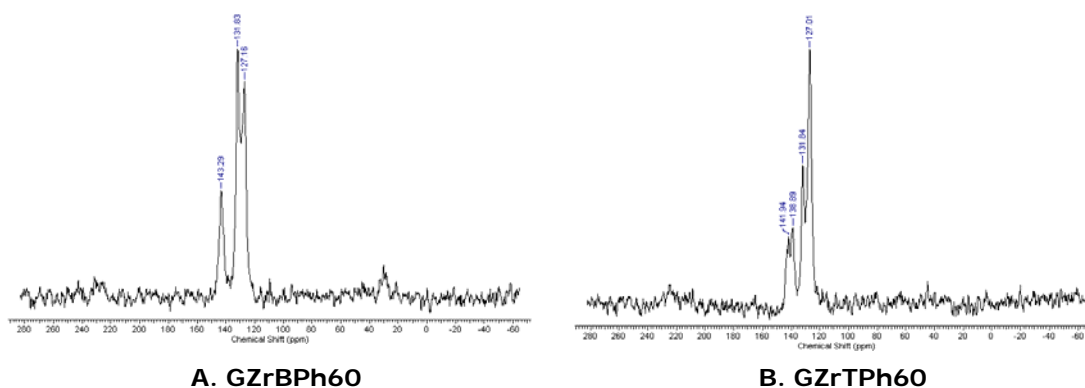
La suma de las integrales de las señales a -14 y  $\approx 5$  ppm que, como se ha dicho, corresponden respectivamente al fosfato intercambiable remanente y al fosfonato anclado a la fase  $\gamma$ -ZrP, suman aproximadamente 100% respecto de la señal de referencia del fosfato no intercambiable, obteniéndose así muy fácilmente el nivel de intercambio fosfato/fosfonato que se indica en la Tabla 4(SC).



**Figura 14(SC).** Espectros CP-MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales indicados.

Cuando se aplica la polarización cruzada (Figura 14(SC)) la intensidad de las señales de fósforo se altera en función de la proximidad de estos átomos a hidrógenos presentes en la muestra, ya sean del resto orgánico o de las moléculas de agua presentes en los poros de material *acondicionado*. Por tanto, las áreas de las señales dejan de reflejar la proporción de los átomos responsables de ellas, pero los incrementos de intensidad respecto de los espectros “no CP” son indicativos de la proximidad de los átomos de fósforo a la región interlamilar y a las moléculas de agua, principal fuente de la polarización cruzada. En la Figura 14(SC) puede verse que, tomando de nuevo como referencia la intensidad de las señales de los fosfatos internos a -27 ppm, las que más crecen son las de los fosfonatos a 17 y 4 ppm y, en particular, esta última lo que está de acuerdo con su asignación realizada a grupos arilfosfonatos enlazados en la fase gamma, ya que estos se encuentran espacialmente más cerca de los fosfatos de las láminas que, además, son los que principalmente presentan enlace de hidrógeno con las moléculas de agua que se encuentran en los poros.

A continuación se muestran los espectros CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN de los materiales **GZrBPh60** y **GZrTPh60** que contienen las señales de carbono esperadas para los polifenilbisfosfonatos incluidos en la matriz inorgánica.



**Figura 15(SC).** Espectros de CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN.

La relativamente baja resolución de los espectros de la Figura 15(SC) no permite diferenciar señales provenientes de los fosfonatos libres, sugeridos por los correspondientes espectros de  $^{31}\text{P}$ . Por tanto, los espectros de carbono no permiten deducir ningún rasgo estructural significativo y sólo sirven para corroborar la presencia del resto orgánico en el material.

El análisis elemental de la muestra permite obtener una fórmula molecular del material que debe estar en consonancia con los niveles de intercambio medidos en los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de la Figura 13(SC). En la Tabla 5(SC) se resumen los resultados.

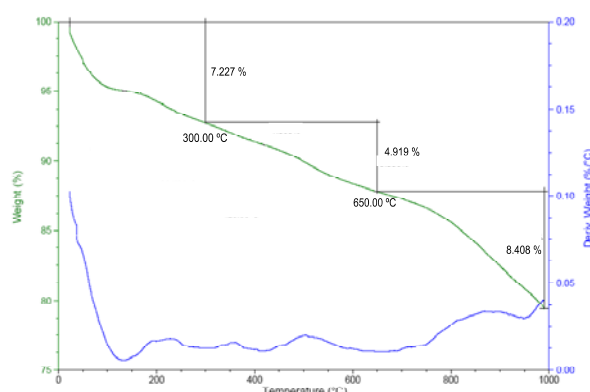
**Tabla 5(SC).** Tabla resumen de la caracterización completa de los derivados de  $\gamma$ -ZrP con los polifenilos estudiados.

Material	$\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{[1-(2x+y)]}$ $(([\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)_x([\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_3)_y$ $(\text{H}_2\text{O})_z(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0\leq 0.2}^a$					Rayos X (nm)	Integral "no CP" MAS- $^{31}\text{P}$ -NMR			Microanálisis			
							señales a $\delta(\text{ppm})^b$			Exp.		Calc.	
	TGA (%) 150-1000°C									C%		H%	
	x	Y	z	Exp.	Calc.		-16	5	18	C%	H%	C%	H%
GZrBPh30	0.14	0.00	2.40	9.0	9.8	1.65	70	30	0	7.6	2.5	7.6	2.5
GZrBPh40	0.19	0.03	2.18	10.5	13.4	1.73	60	40	5	9.0	2.2	9.0	2.2
GZrBPh55	0.17	0.20	2.03	12.1	21.2	1.96	50	50	20	14.0	2.3	13.9	2.3
GZrBPh60	0.11	0.34	1.70	15.3	26.1	2.11	45	55	30	16.2	2.4	16.2	2.3
GZrTPh25	0.13	0.00	1.27	9.2	12.8	2.06	75	25	0	8.2	1.8	8.2	1.8
GZrTPh35	0.18	0.00	2.37	12.6	14.4	1.96	65	35	0	12.5	2.7	12.5	2.7
GZrTPh40	0.08	0.23	2.02	12.1	24.9	2.20	60	40	25	16.4	2.5	16.4	2.5
GZrTPh60	0.12	0.35	2.20	21.1	32.0	2.65	50	50	30	22.6	2.7	22.7	2.7

<sup>a</sup> El valor de n en estos materiales es de 2 y 3 para los materiales BPh y TPh, respectivamente. <sup>b</sup> Se omite el valor de la señal a -27 ppm ya que su integral se considera de intensidad 100 en todos los casos.

Para obtener la fórmula molecular completa, incluyendo las moléculas de agua de los materiales *aconicionados*, se ha utilizado también la termogravimetría (TGA) que, como se indicó anteriormente, es una técnica destructiva que nos permite conocer cómo la muestra pierde peso según se le va aplicando una temperatura creciente. La

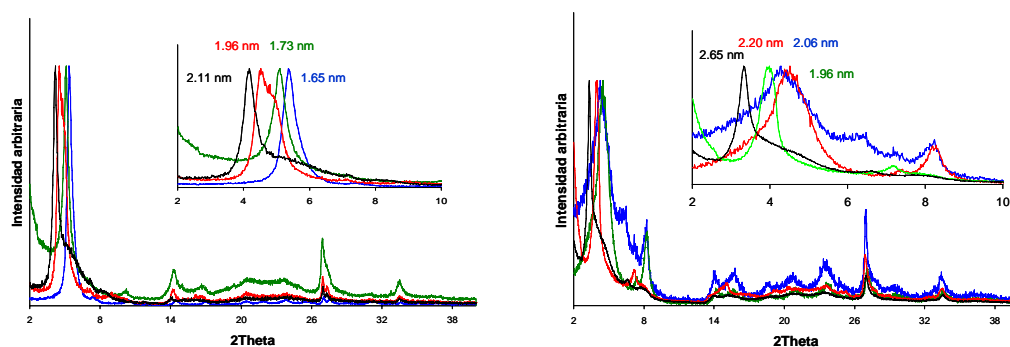
Figura 16(SC) muestra una curva TGA representativa del material **GZrBPh60**.



**Figura 16(SC).** Curva del análisis termogravimétrico del **GZrBPh60**.

La primera pérdida de peso, que ocurre hasta aproximadamente 100°C (en este caso de un 5% aproximadamente), corresponde a la pérdida de agua y en la Tabla 5(SC) se indica el contenido de la misma mediante la columna "z". A partir de esta temperatura hasta los 1000°C finales se produce un decrecimiento de peso más o menos continuo que es en general inferior al calculado considerando la pirólisis del material a pirofosfato de zirconio ( $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ ), como se indica en la Tabla 5(SC).

Por último, la difracción de Rayos X de polvo (Figura 17(SC)) proporciona información sobre la distancia existente entre las láminas inorgánicas. A partir de esta distancia y con la construcción de los modelos apropiados, puede deducirse la disposición de las cadenas orgánicas.

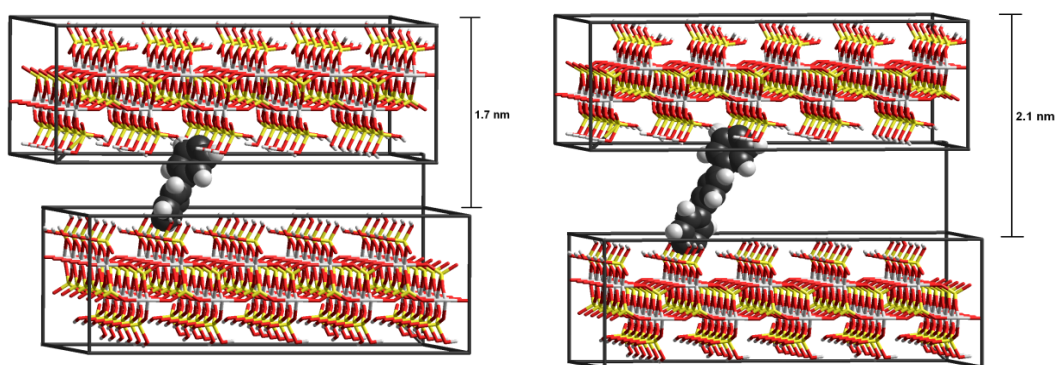


**A.** GZrBPh30 (azul), 40 (verde), 55 (rojo) y 60 (negro)

**B.** GZrTPh25 (azul), 35 (verde), 40 (rojo) y 60 (negro)

**Figura 17(SC).** Difractogramas de rayos x de polvo de los materiales indicados.

En la Tabla 5(SC) hemos incluido las distancias interlaminares, calculadas aplicando la ley de Bragg a la señal de difracción con el valor de  $2\theta$  más bajo, que es la más intensa del difractograma y que se ha ampliado en los insertos de las imágenes de la Figura 17(SC). Puede verse que la distancia interlaminar aumenta, como era de esperar, con la longitud del resto orgánico. Así, para los materiales **BPh** la distancia varía entre 1.7 y 2.1 nm, creciendo con el nivel de intercambio fosfato/fosfonato, mientras que para los materiales **TPh** lo hace desde 2.0 hasta 2.7, incrementándose también con el grado de incorporación de los fosfonatos. La Figura 18(SC) muestra las distancias interlaminares calculadas con el programa Hyperchem. La concordancia es excelente si consideramos las separaciones observadas para los materiales con bajo nivel de intercambio.



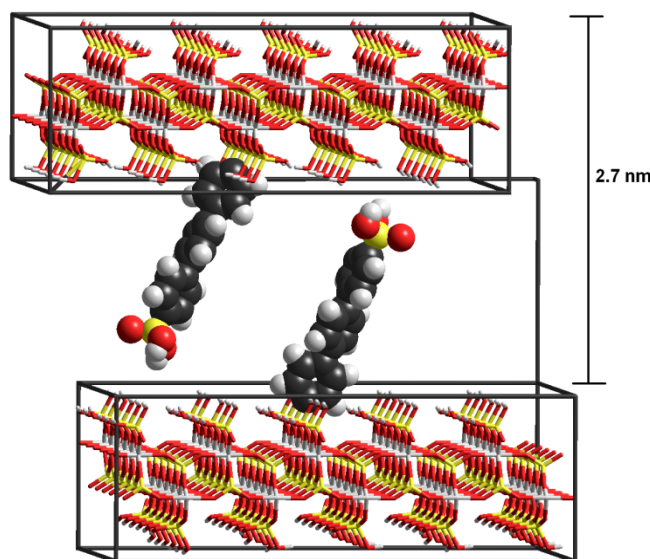
**Figura 18(SC).** Modelos moleculares de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP con los bisfosfonatos **BPh** y **TPh** covalentemente unidos mostrando las distancias interlaminares calculadas.

A altos niveles de intercambio, las mayores distancias interlaminares medidas en los difractogramas de rayos x y la presencia de grupos fosfonato libres detectada en los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN sugieren la formación de materiales no pilareados, como se muestra en el modelo de la Figura 19(SC) para la cadena **TPh**.

Por tanto, las distancias interlaminares medidas a altos niveles de intercambio y los modelos moleculares correspondientes indican que los materiales con alto grado de incorporación de bisfosfonatos de **BPh** y **TPh** no forman estructuras con pilares.

Es importante hacer notar que, a pesar de haber llevado a cabo reacciones de intercambio con estequiometrías 1:1 ácido fosfónico/ $\gamma$ -ZrP (ver Tabla 4(SC)), el nivel de intercambio no supera el 60%. Este es también el límite que se alcanza al efectuar la reacción con un exceso de ácido fenilfosfónico. Es decir, la superficie en sección de un anillo aromático, con la inclinación requerida para incorporarse a una

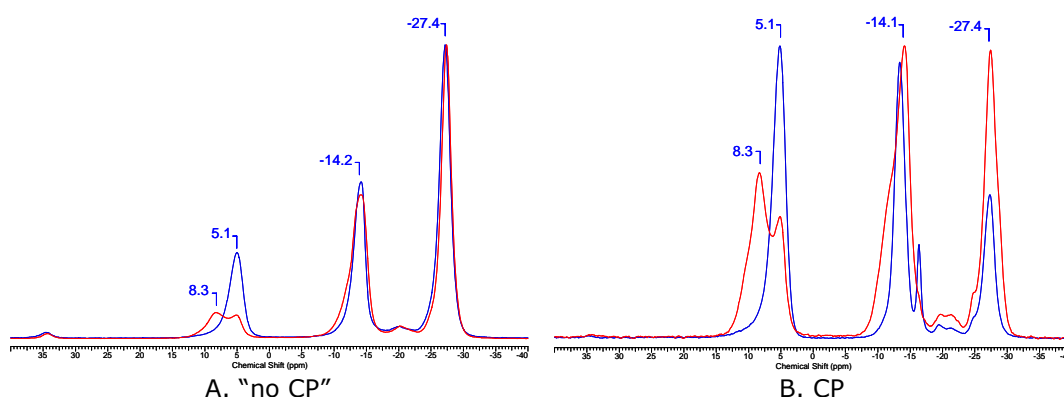
lámina de  $\gamma$ -ZrP, es demasiado grande como para permitir el intercambio de todos los fosfatos superficiales.



**Figura 19**(SC). Modelo de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP a la distancia observada para el material **GZrTPh60** mostrándose la imposibilidad de formar columnas.

Todo ello apunta a que los ácidos bisfosfónicos derivados de **BPh** y **TPh** reaccionan con todos los fosfatos posibles de las láminas exfoliadas de manera relativamente rápida, llegándose al máximo intercambio del 60% cuando las láminas todavía no han interactuado entre sí. Una vez producido el máximo intercambio en las láminas individuales, ya no queda espacio en la superficie laminar para que se produzca el pilareado. Así, las láminas con los grupos fosfónico libres no pueden reaccionar entre ellas y tan sólo se puede producir una interpenetración de los restos polifenilfosfónico que apuntan hacia el exterior, obteniéndose materiales con una distancia interlaminar mayor de la esperada para la formación de pilares. Volveremos sobre este aspecto algo más adelante.

Del mismo modo a como se han preparado estos compuestos se han sintetizado algunos materiales a partir de los ácidos fenilfosfónico y 4-bifenilfosfónico. Se han elegido estos restos orgánicos, porque al poseer un único grupo fosfonato, con ellos no existe la posibilidad de formar pilares entre láminas consecutivas de  $\gamma$ -ZrP, obteniendo solamente productos derivados de la imbricación de las cadenas aromáticas. Estos nuevos materiales nos servirán de referencia para las comparaciones en las diferentes propiedades que estas series que hemos sintetizado puedan mostrar frente a la fisisorción de gases.

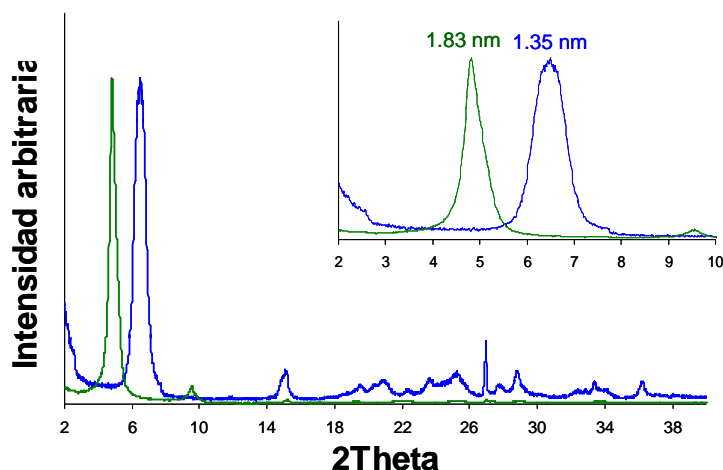


**Figura 20(SC).** Espectros MAS-<sup>31</sup>P-RMN de los materiales **GZrPhM20** (rojo) y **GZrBPhM35** (azul)

En la Figura 20(SC) se han presentado los espectros “no CP” (A) y CP (B) de MAS-<sup>31</sup>P-RMN de los materiales denominados **GZrPhM20** y **GZrBPhM35**. En ellos se observa la permanencia de las señales propias de los fosfatos del  $\gamma$ -ZrP (-27 y -14 ppm, no intercambiables e intercambiables, respectivamente), de forma adicional se observa la aparición de una señal nueva entre 5 y 8 ppm, que como ya se ha mencionado con anterioridad se ha asignado a los arilfosfonatos enlazados a la fase gamma. En la Figura 20(SC) A se observa que la aparición de aquélla se ha producido a expensas de la pérdida de intensidad de la señal a -14 ppm, y la suma aproximada de las áreas de estos dos picos es igual a la de la señal a -27 ppm. Esto nos confirma que la reacción de intercambio topotáctico ha tenido lugar sustituyendo parcialmente los fosfatos superficiales por fosfonatos. En la Figura 20(SC) B se observa que el incremento de las señales por efecto de la polarización cruzada ha sido mucho mayor para la señal localizada entre 5 y 8 ppm, la cual se ha asignado a los grupos arilfosfonato. Ya que éstos tienen el resto orgánico directamente enlazado al fósforo, parece razonable que estas señales sean las que sufran mayor incremento de intensidad.

La Figura 21(SC) nos muestra los difractogramas de polvo de estos dos nuevos materiales. De la difracción al ángulo  $2\theta$  más bajo se obtiene, mediante la aplicación de la ley de Bragg, el valor de la distancia interlaminar, siendo en estos materiales de 1.35 nm para el compuesto con un solo anillo aromático y de 1.83 nm para el de dos.





**Figura 21(SC).** Difractogramas de los materiales **GZrPhM20** (azul) y **GZrBPhM35** (verde)

La Tabla 6(SC) resume los datos de caracterización de estos nuevos materiales.

**Tabla 6(SC).** Tabla resumen de la caracterización completa de los derivados de  $\gamma$ -ZrP con arilmonofosfonato

Material	Zr(PO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>[1-2x]</sub> (H[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> PO <sub>3</sub> H) <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub>			Rayos X (nm)	Integral "no CP" MAS- <sup>31</sup> P-NMR		Microanálisis			
					señales a $\delta$ (ppm) <sup>a</sup>		Exp.		Calc.	
	n	x	z		-16	5-8	C%	H%	C%	H%
<b>GZrPhM20</b>	1	0.19	2.30	1.35	80	20	4.0	1.9	4.1	2.1
<b>GZrBPhM35</b>	2	0.33	0.67	1.83	65	35	12.7	2.4	12.8	2.5

<sup>a</sup> Se omite el valor de la señal a -27 ppm ya que su integral se considera de intensidad 100 en todos los casos.

La Figura 22(SC) nos muestra, a modo de ejemplo, las isothermas BET de los materiales **GZrBPh30** y **GZrTPH25**. Estas isothermas son de tipo Ib, donde se presenta una pequeña participación de área externa. La Tabla 7(SC) recoge los resultados de los cálculos del área específica en estos casos.

Las áreas totales obtenidas para estos materiales son en general más de un orden de magnitud mayores que para los de intercalación. Parece por tanto importante para obtener áreas de tamaño razonable la unión covalente de los restos orgánicos a la superficie inorgánica, incluso aunque no se formen materiales perfectamente pilareados. Nuevamente podemos comprobar que los materiales de la Tabla 6(SC) son principalmente microporosos. No se puede encontrar una correlación clara entre los valores de área total y/o la participación de área microporosa en función de la cantidad de ácido bisfosfónico

intercambiado. La distribución del tamaño de poro, estimada a partir del modelo de Tarazona, se muestra en la Figura 23(SC).

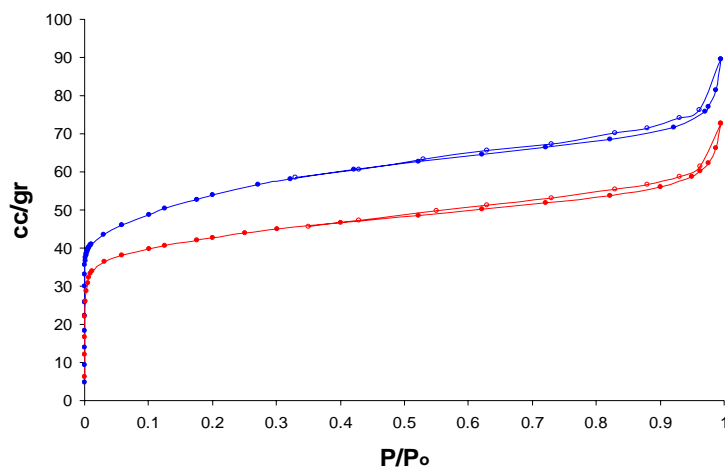
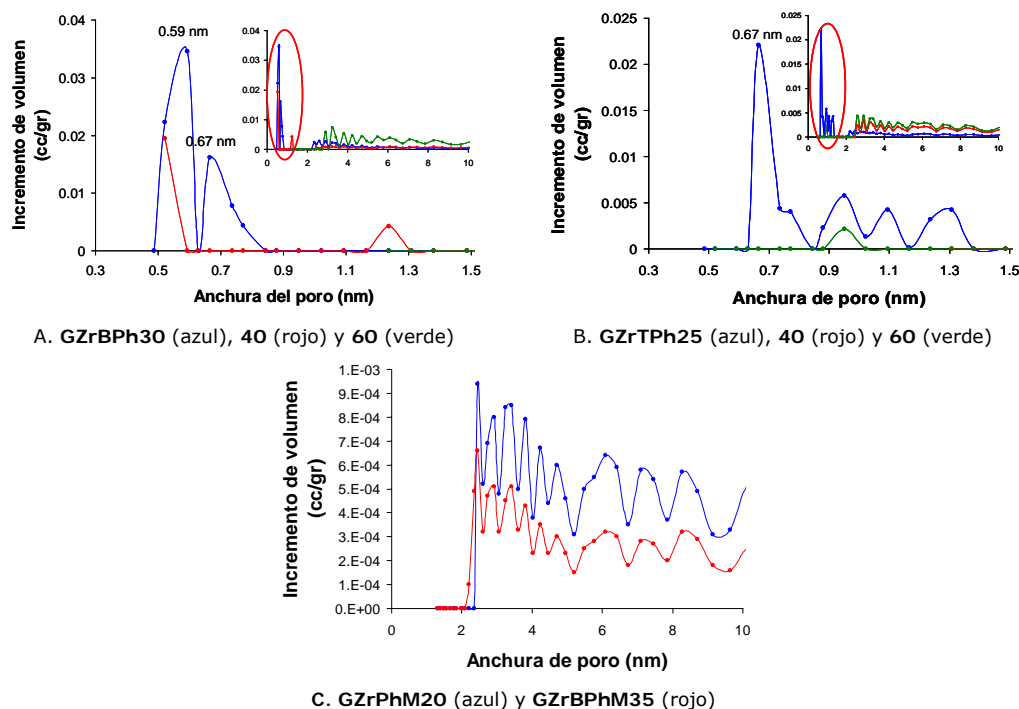


Figura 22(SC). Isotermas BET del GZrBPh30 (azul) y del GZrTPh25 (rojo).

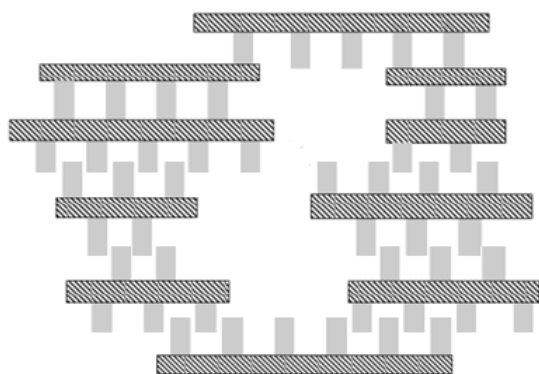
Tabla 7(SC). Área específica calculada de las isotermas BET.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		
	Microporosa	Externa	Total
GZrBPh30	166.7 (97%)	4.9 (3%)	171.6
GZrBPh40	39.9 (69%)	18.2 (31%)	58.2
GZrBPh60	110.3 (89%)	13.2 (11%)	123.5
GZrTPh25	129.5 (96%)	6.1 (4%)	135.6
GZrTPh40	73.7 (87%)	11.5 (13%)	85.2
GZrTPh60	86.1 (87%)	12.6 (13%)	98.8
GZrPhM20	14.1 (62%)	8.5 (38%)	22.6
GZrBPhM35	10.4 (68%)	4.8 (32%)	15.2



**Figura 23(SC).** Distribución de poro de los materiales indicados.

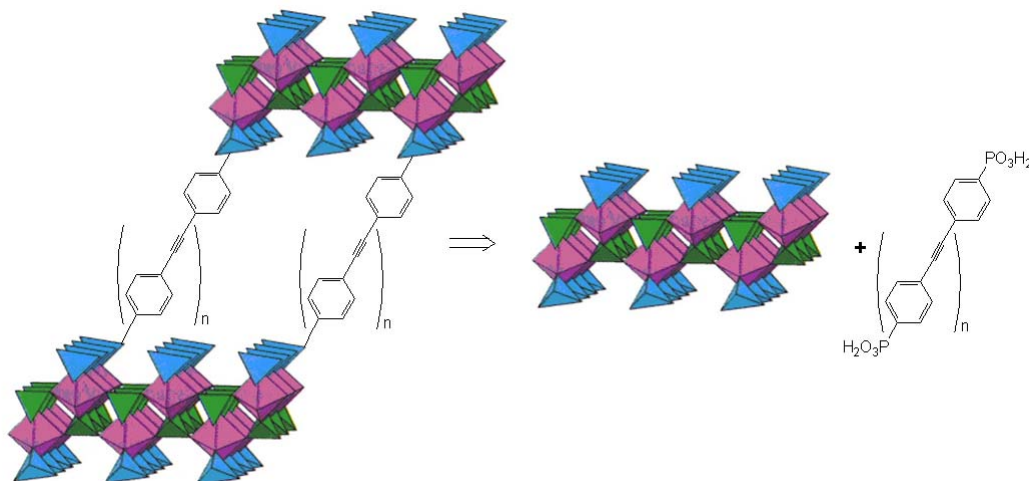
Aquí podemos observar que para los productos donde no se ha observado imbricación (**GZrBPh30** y **GZrTPh25**) se calcula una distribución de poro preferente en el rango de los ultramicroporos ( $\leq 0.7$  nm), mientras que en los productos que presentan un cierto grado de imbricación, se observa que esta preferencia disminuye hasta desaparecer en el caso del **GZrBPh60** y **GZrTPh60**. En los materiales creados a partir de los monofosfonatos se observa que no presentan ultramicroporosidad, lo que sugiere que el efecto de la imbricación limita sustancialmente la deposición de gases en los espacios delimitados por las cadenas orgánicas de una lámina. Esto puede justificarse como una consecuencia de que las colas orgánicas de la lámina siguiente se interpenetran en ellos, tal y como se ha visto esquemáticamente en la Figura 19(SC). Esto sugiere, que la imbricación de los restos orgánicos limita mucho el acceso al espacio disponible en el interior de una lámina, provocando que el  $N_2$  se aloje principalmente en los poros intersticiales, más grandes, como los mostrados en la Figura 24(SC) de forma esquemática.



**Figura 24(SC).** Esquema que muestra cómo podrían organizarse las láminas creando poros intersticiales en la estructura. Los rectángulos grises representan las columnas del compuesto orgánico y las barras rayadas las láminas inorgánicas.

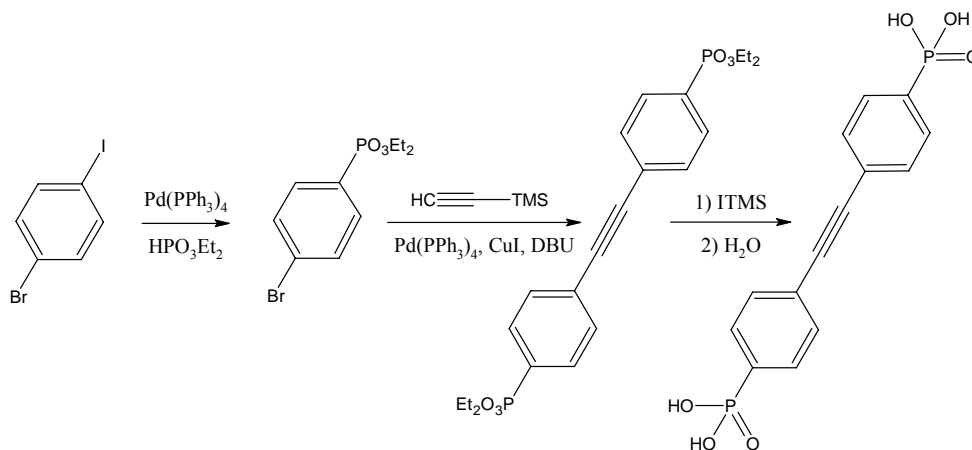
MATERIALES DERIVADOS DE  $\gamma$ -ZrP CON POLIFENILETINILBISFOSFONATOS

De una manera semejante se puede plantear la síntesis de materiales con derivados de polifeniletinilo con objeto de obtener una mayor porosidad. La Figura 25(SC) esquematiza la idea.

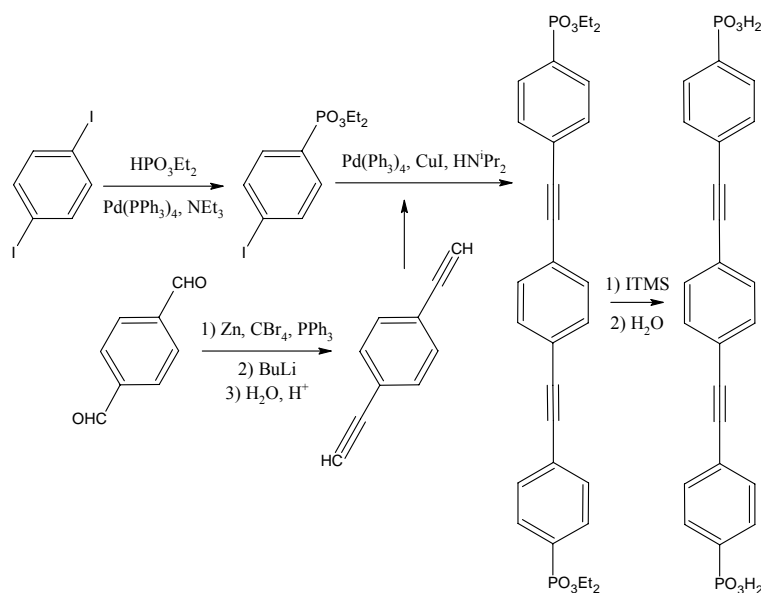


**Figura 25(SC).** Estrategia para la preparación de derivados de  $\gamma$ -ZrP con polifeniletinilbisfosfonatos.

La síntesis de los ácidos bisfosfónicos necesarios se ha llevado a cabo como se indica en los Esquemas 2 y 3(SC).



**Esquema 2(SC).** Ruta sintética para la obtención del ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico.



**Esquema 3(SC).** Ruta sintética para la obtención del ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico.

Para la obtención del ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)-bisfosfónico (Esquema 2(SC)) se parte del 1-bromo-4-iodobenceno y a través de un acoplamiento de Arbuzov con el dietilfosfito, catalizado por paladio(0)tetrakis(trifenilfosfina), se obtiene el 4-bromofenilfosfonato de dietilo. En un segundo paso de síntesis, se realiza una reacción de Sonogashira para dar lugar al etino-1,2-diilbis(4,1-fenilen)bisfosfonato de dietilo en un solo paso, ya que la desprotección del grupo trimetilsilano unido al acetileno se produce en el propio medio de reacción por acción del 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). El éster obtenido en este último paso se hidroliza en las condiciones habituales (ioduro de trimetilsilano seguido de un tratamiento con agua) para dar lugar al ácido fosfónico deseado. El rendimiento global de la reacción ha sido de un 54%.

Para obtener el ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)-bisfosfónico (Esquema 3(SC)) se parte del 1,4-diiodobenceno y mediante la reacción de acoplamiento de Arbuzov con el dietilfosfito, catalizada con Paladio(0)tetrakis(trifenilfosfina) y trietilamina, se obtiene el 4-iodofenilfosfonato de dietilo. Por otro lado se sintetiza el 1,4-dietinilbenceno por medio de la reacción de Corey-Funch a partir del 1,4-benzenodicarboxaldehído.<sup>9</sup> El acoplamiento de Sonogashira entre estas dos especies, catalizada con Pd<sup>0</sup> y sales de Cu<sup>+</sup> da lugar al éster

<sup>9</sup> Polyansky, D.E.; Danilov, E.O.; Voskresensky, S.V.; Rodgers, M.A.J.; Neckers, D.C., **Delocalization of Free Electron Density through Phenylene-Ethynylene: Structural Changes Studied by Time-Resolved Infrared Spectroscopy**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13452.

1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfonato de dietilo. Este compuesto se hidroliza en las condiciones habituales para obtener el ácido bisfosfónico con un rendimiento global de un 74%.

La Figura 26(SC) muestra los espectros de resonancia en  $\text{CDCl}_3$  del 4-bromofosfonato de etilo intermedio (Esquema 2(SC)). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (A; 300 MHz) pueden distinguirse entre 7.50 y 7.75 ppm las señales aromáticas con una multiplicidad muy compleja consecuencia del acoplamiento con el fósforo unido directamente al anillo aromático. A 7.62 ppm aparece el multiplete correspondiente a los protones en *orto* al anillo aromático, que presentan acoplamiento con el fósforo ( $^3J_{\text{PH}}=21.1$  Hz) y con el protón adyacente ( $^3J_{\text{HH}}=8.6$ Hz). A 7.59 ppm encontramos la señal debida a los protones que se encuentran en posición *meta* al grupo fosfonato también como un multiplete, cuyos acoplamientos son  $^4J_{\text{PH}}=15.7$  Hz y  $^3J_{\text{HH}}=8.6$  Hz. A 4.08 ppm aparece un multiplete complejo asignable al metileno del grupo éster y a 1.28 ppm se observa un doble triplete del metilo ( $^3J_{\text{HH}}=7.1$  Hz;  $^4J_{\text{PH}}=0.5$  Hz). En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (B; 75 MHz) pueden también observarse los acoplamientos entre fósforo y carbono con las señales en los desplazamientos esperados, apareciendo todas ellas dobladas por la acción del heteroátomo, llegando a apreciarse la señal del carbono directamente unido a fósforo (127.5 ppm) que presenta un acoplamiento  $^1J_{\text{PC}}=190.4$  Hz.

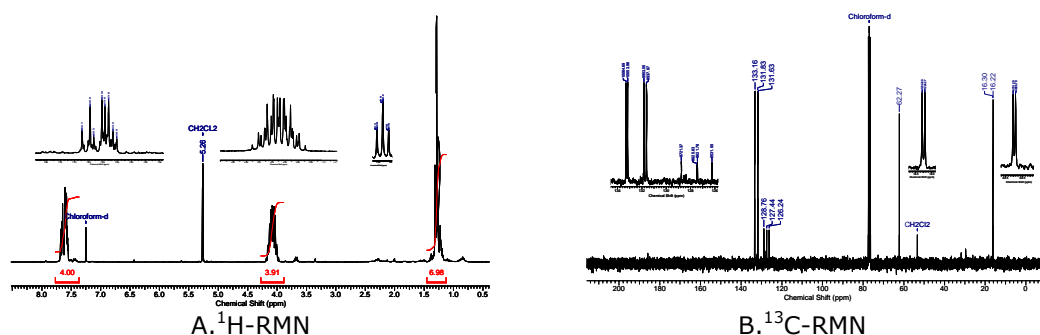
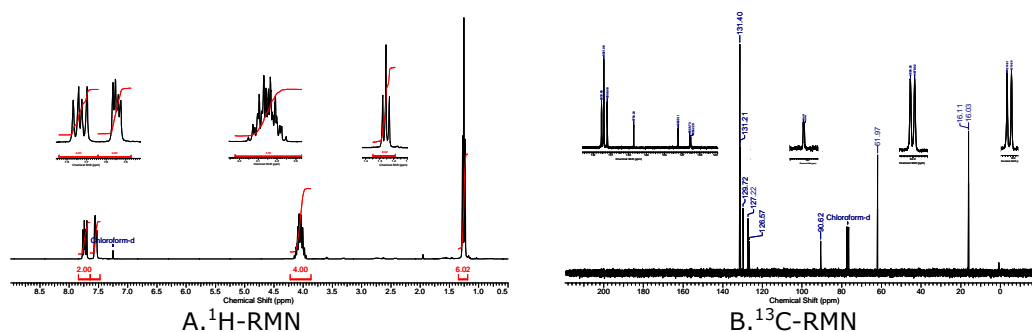


Figura 26(SC). Espectros del 4-bromofenilfosfonato de etilo.

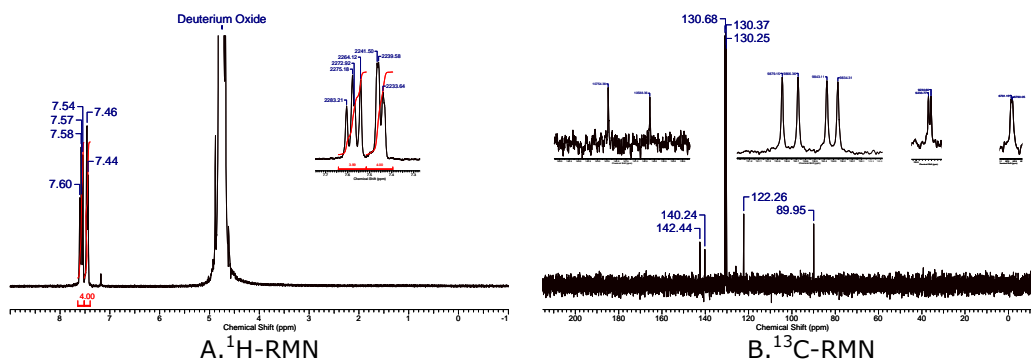
La Figura 27(SC) muestra los espectros de resonancia en  $\text{CDCl}_3$  del etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfonato de dietilo intermedio (Esquema 2(SC)). El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (A; 300MHz) muestra una señal a 7.54 ppm que se asigna a los cuatro protones aromáticos situados en posición *meta* respecto del grupo fosfonato, con constantes  $^4J_{\text{PH}}=3.8$  Hz y  $^3J_{\text{HH}}=8.3$  Hz. Los protones situados en las posiciones *orto* al fósforo se observan a 7.74 ppm con valores de  $^3J_{\text{PH}}=13.0$  Hz y  $^3J_{\text{HH}}=8.3$  Hz. A 4.06 ppm y 1.26 ppm aparecen las señales típicas de los etilos de los grupos éster. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -

RMN (B; 75 MHz) puede observarse de nuevo la aparición de todas las señales dobladas por el efecto del fósforo. Pero lo más significativo y diagnóstico es la aparición de los carbonos del triple enlace a 90.6 ppm con  $^5J_{PC} \sim 2$  Hz.



**Figura 27(SC).** Espectros del etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfonato de etilo.

El producto final del Esquema 2(SC), el ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico presenta una solubilidad muy baja en los disolventes habituales de RMN, por lo que fue necesario utilizar  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$ . En la Figura 28(SC) se muestran los correspondientes espectros. En el  $^1\text{H}$ -RMN (A; 300 MHz) se observa la desaparición de las señales de los etilos, manteniéndose las señales de los protones aromáticos a 7.44 ppm y 7.58 ppm. Del mismo modo se observa en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (B; 75 MHz), la desaparición de las señales propias de los ésteres, mientras que los demás picos del espectro corroboran que el resto del producto se mantiene intacto.



**Figura 28(SC).** Espectros del ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico.

Respecto de los compuestos pertenecientes al Esquema 3(SC), la Figura 29(SC) contiene los espectros de RMN en  $\text{CDCl}_3$  del 4-iodofenilfosfonato de dietilo. En el de  $^1\text{H}$ -RMN (A; 300MHz) se ven a 7.50 y 7.81 ppm las señales de los protones aromáticos en posiciones *meta* y *orto* al grupo fosfonato, respectivamente ( $^3J_{\text{PH}}=13.0$  Hz;  $^4J_{\text{PH}}=$



3.6 Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz). A 4.08 y 1.30 ppm se ven los etilos de los grupos éster. Por su parte, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (B; 75 MHz) se aprecian todas las señales aromáticas esperadas, incluida la del carbono unido al iodo a 100.0 ppm ( $^4J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz). A 62.3 y a 16.3 ppm se registran las señales de los etilos.

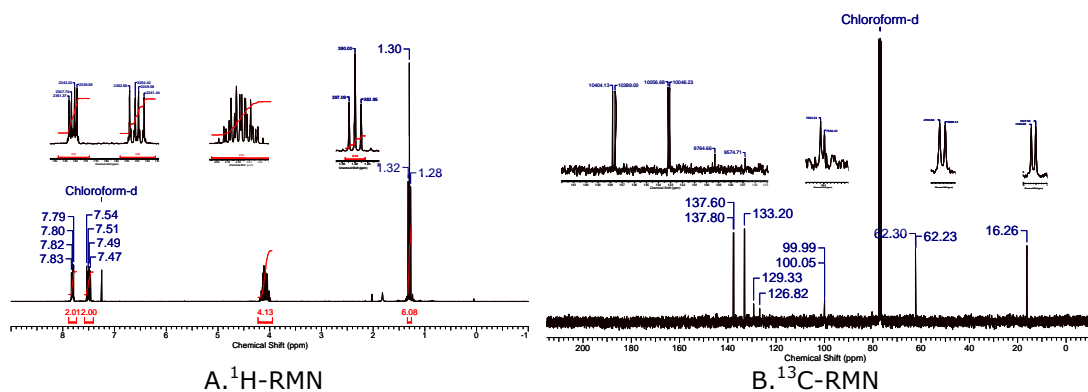


Figura 29(SC). Espectros del 4-iodofenilfosfonato de etilo.

La reacción de Sonogashira entre el 1,4-dietinilbenceno y el 4-iodofenilfosfonato de etilo (Esquema 3(SC)), dio lugar al éster del producto deseado cuyos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) y  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) se presentan en la Figura 30(SC). A 7.50 ppm se observan las señales de los protones del anillo aromático central, mientras que a 7.58 y a 7.78 ppm aparecen los protones de las posiciones *meta* y *orto* a los fosfonatos ( $^3J_{\text{PH}} = 13$  Hz;  $^4J_{\text{PH}} = 4.0$  Hz;  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz). Por otro lado, en el espectro de carbono, se aprecian las resonancias correspondientes a los triples enlaces a 90.4 y 91.5 ppm, estando desdoblada la primera de ellas por efecto del fósforo ( $^5J_{\text{PC}} = 1.8$  Hz).

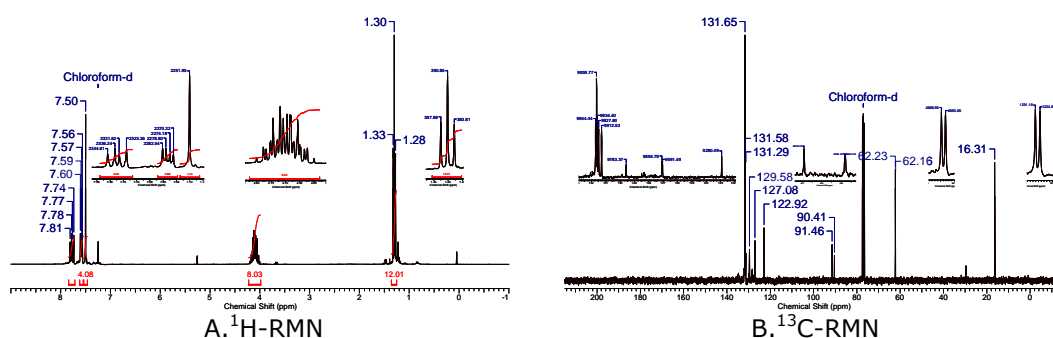
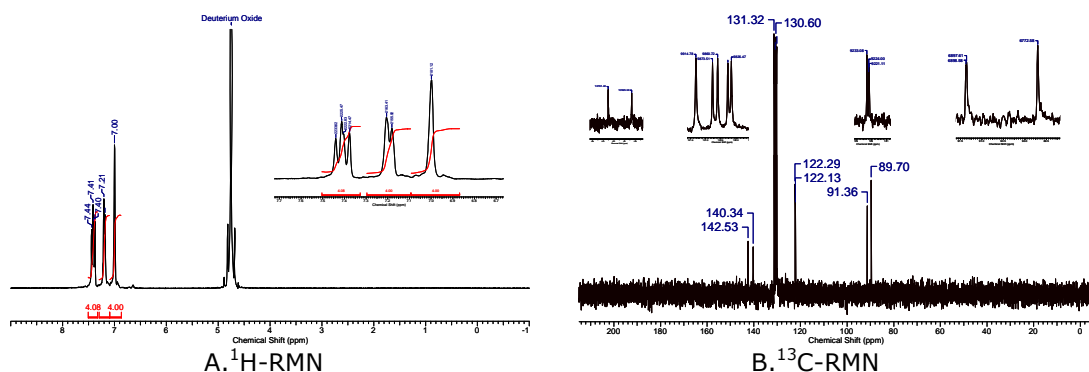


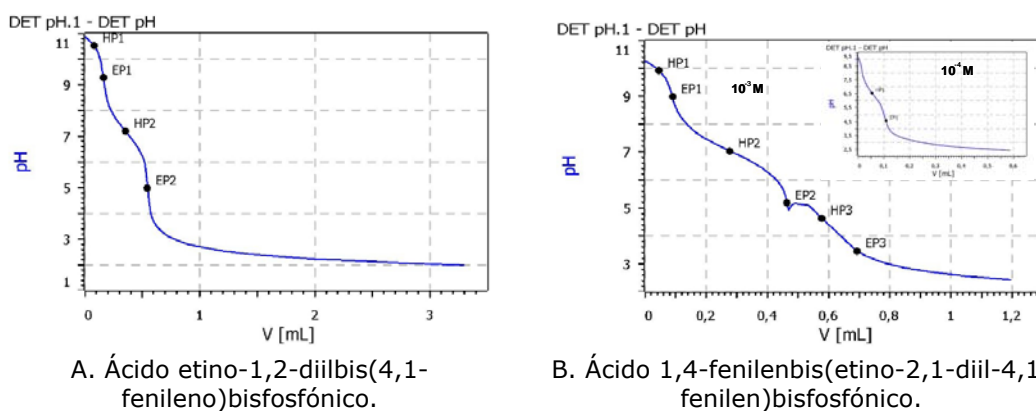
Figura 30(SC). Espectros del 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfonato de etilo.

La hidrólisis del diéster fosfónico anterior produjo el ácido perseguido cuyos espectros de RMN ( $D_2O/NaOH$ ) se muestran en la Figura 31(SC). En el de  $^1H$ -RMN (A; 300 MHz) pueden apreciarse únicamente las señales aromáticas del producto con una multiplicidad semejante a la del éster precursor. En el  $^{13}C$ -RMN (B; 75 MHz) se puede observar también la desaparición de los etilos de los ésteres y la permanencia del resto de señales aromáticas y de los triples enlaces.



**Figura 31(SC).** Espectros del ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico.

La Figura 32(SC) muestra las curvas de valoración “por retroceso” de los diácidos preparados en los Esquemas 2 y 3(SC), a partir de disoluciones  $10^{-3}$  M de las sales tetrasódicas enfrentadas a una disolución estándar de HCl 0.1M.



**A.** Ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico.

**B.** Ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico.

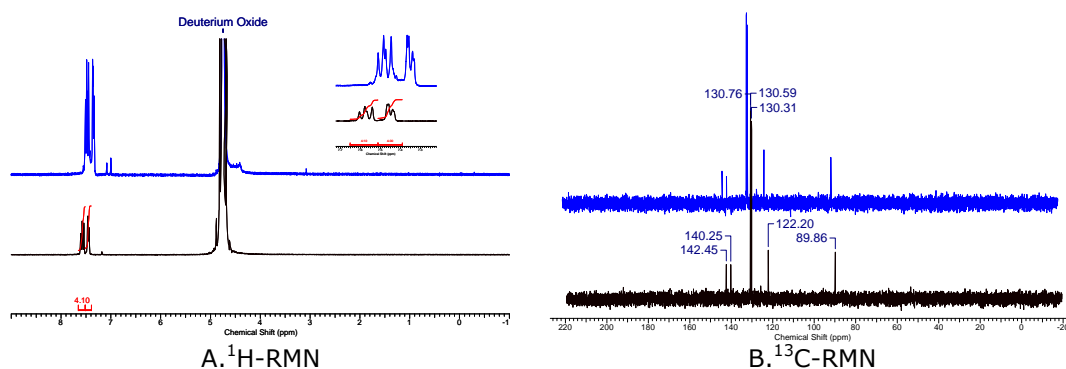
**Figura 32(SC).** Curva de valoración de los ácidos bisfosfónicos indicados.

Para el producto con un único triple enlace (Figura 32(SC) A), en el proceso se alcanzaron dos puntos de equivalencia a pH 9.3 y 5.0, otorgando unos valores de  $pK_a$  de 10.5 y 7.2.

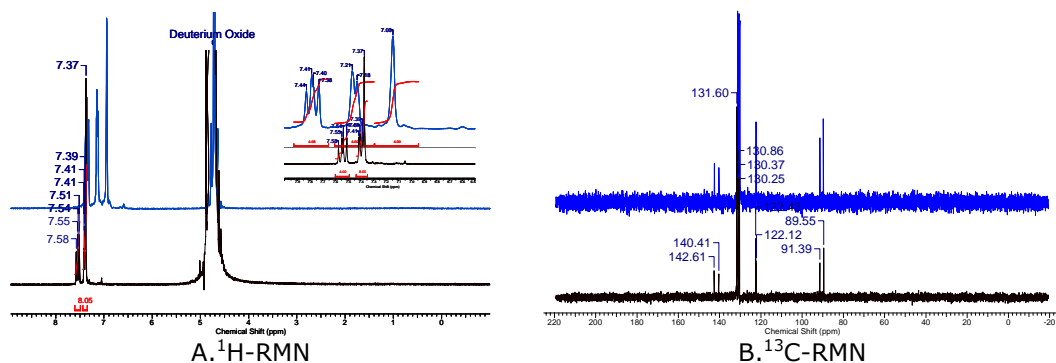
Para el caso del compuesto con dos triples enlaces (Figura 32(SC) B), al alcanzar el segundo punto de equivalencia (pH 9.0 y

aproximadamente 5.2) se produce una perturbación de la curva de valoración debida a la precipitación del producto. Por ello fue necesario repetir la valoración a una concentración inferior ( $10^{-4}$  M: inserto de la Figura 32(SC) B). Así puede obtenerse con claridad el segundo punto de equivalencia. Los valores de  $pK_a$  resultantes son casi idénticos a los del compuesto con un solo triple enlace.

Una vez finalizada la caracterización de los ácidos bisfosfónicos con triples enlaces, nos pareció imprescindible comprobar si los enlaces múltiples son capaces de resistir las condiciones hidrotermales ácidas<sup>10</sup> de la reacción de intercambio topotático que se efectúa durante 72 h.



**Figura 33(SC).** Espectros del ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico antes (azul) y después (negro) del tratamiento con ácido fosfórico (ver texto).



**Figura 34(SC).** Espectros del ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico antes (azul) y después (negro) del tratamiento con ácido fosfórico (ver texto).

Para ello procedimos a disolver los ácidos polifeniletinil-bisfosfónicos en el medio habitual de intercambio (agua-acetona 1:4) y

<sup>10</sup> McEwen, J.; Yates, K., **Photohydration of Styrenes and Phenylacetylenes. General Acid Catalysis and Broensted Relationships.**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5800.

se sometieron al pH inicial observado en las reacción de intercambio topotáctico (2.2), pero utilizando la cantidad apropiada de ácido fosfórico en vez de la fase  $\gamma$ -ZrP. Tras mantener las disoluciones a 80°C durante 72 h, que son las condiciones empleadas en el intercambio, se eliminó el disolvente en el rotavapor y a los residuos se les efectuó sendos espectros de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$ . Las Figuras 33 y 34(SC) muestran el resultado en comparación con los espectros de los correspondientes productos de partida. Puede observarse como dato más relevante la conservación de las señales de los triples enlaces en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en el entorno de 90 ppm y la ausencia de los picos esperables a 45 y 200 ppm, de haberse dado la adición de agua al triple enlace y la consiguiente formación de las etanonas.

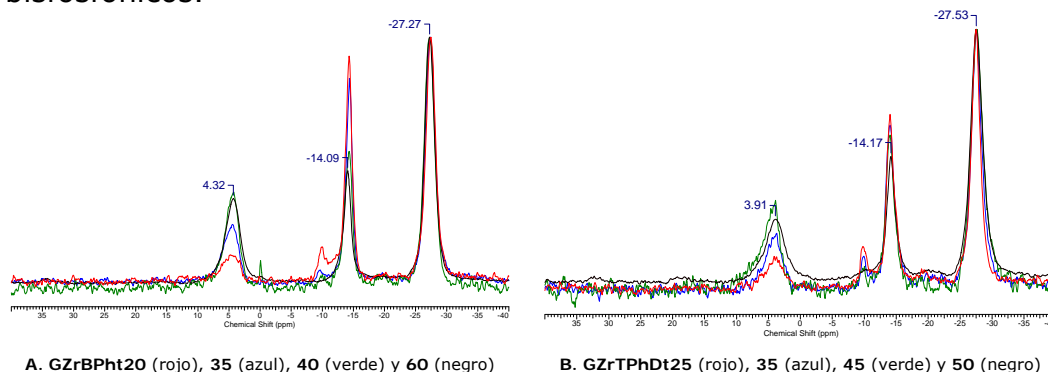
Una vez realizada esta comprobación procedimos a efectuar las reacciones de intercambio topotáctico. De manera análoga a como se hizo con los derivados de polifenilo (Figura 12(SC)) y con el mismo propósito de preparar materiales con porosidad variable, las reacciones sobre la fase  $\gamma$ -ZrP se han llevado a cabo con diversas proporciones de los ácidos polifeniletinilbisfosfónicos, como se indica en la Tabla 3(SC). La Tabla contiene los acrónimos de los materiales conseguidos y un adelanto del nivel de intercambio alcanzado determinado como se explicará a continuación. El acrónimo de cada material refleja la estructura (**GZr** para  $\gamma$ -ZrP; **BPht** (dos fenilos y un triple enlace) ó **TPhDt** (tres fenilos y dos triples enlaces) para los bisfosfonatos de los Esquemas 2 y 3(SC), respectivamente) y el nivel en % de reemplazo de los fosfatos intercambiables de  $\gamma$ -ZrP por fosfonatos (número final).

**Tabla 8(SC).** Niveles de intercambio obtenidos en las reacciones topotácticas con los ácidos polifeniletinilbisfosfónicos.

Ácido Fig.13(SC) (n)	Eq. Ac/eq $\gamma$ - ZrP	Conc. Ácido (M $10^{-3}$ )	% <sup>a</sup>	Acrónimo del material
1	0.25	2.0	18	<b>GZrBPht20</b>
	0.49	3.9	34	<b>GZrBPht35</b>
	0.74	5.9	40	<b>GZrBPht40</b>
	0.74	5.9	62	<b>GZrBPht60<sup>b</sup></b>
2	0.25	2.0	22	<b>GZrTPhDt20</b>
	0.52	4.1	32	<b>GZrTPhDt35</b>
	0.76	5.9	46	<b>GZrTPhDt45</b>
	0.76	5.9	52	<b>GZrTPhDt50<sup>b</sup></b>

<sup>a</sup> El nivel de intercambio se obtuvo mediante el análisis elemental y  $^{31}\text{P}$ -RMN en estado sólido (ver texto). <sup>b</sup> El tiempo de reacción fue el doble

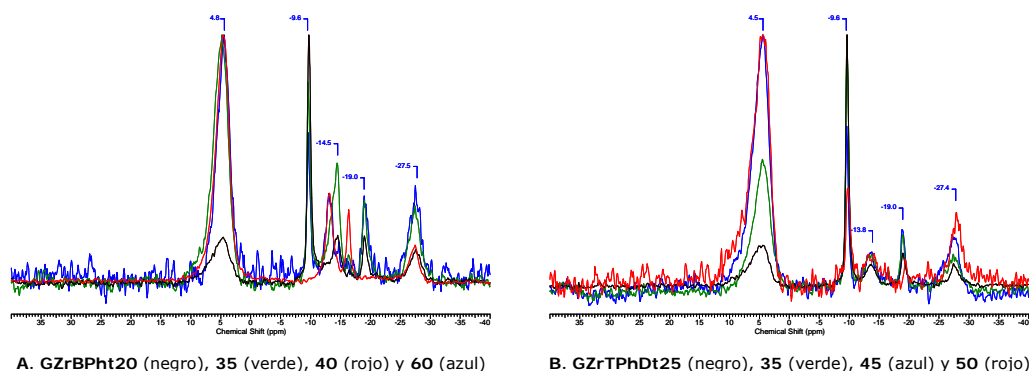
En la Figura 35(SC) se muestran los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los nuevos materiales obtenidos a partir de estos ácidos bisfosfónicos.



**Figura 35(SC).** Espectros MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales indicados

Los espectros muestran las señales típicas de la fase  $\gamma$ -ZrP, es decir, a -14 y -27 ppm para los fosfatos intercambiables y no intercambiables, respectivamente, y la de los grupos fosfonato a 4 ppm. Esta última va creciendo a medida que la cantidad de bisfosfonato aumenta, a expensas de la señal a -14 ppm. La suma de las integrales de ambas señales iguala aproximadamente a la de las señales a -27 ppm.

Pero, comparando con los resultados obtenidos para los derivados de polifenilo (Figura 13(SC)), salta a la vista la completa ausencia de la señal a 18 ppm, que se atribuyó a grupos fosfónicos libres no unidos a la fase  $\gamma$ -ZrP. Por tanto, la reacción de intercambio con polifenilbisfosfonatos y con polifeniletinilbisfosfonatos ocurre de manera muy diferente. Más adelante haremos una discusión detallada de este aspecto.



**Figura 36(SC).** Espectros CP-MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales indicados.

La Figura 36(SC) nos muestra los mismos espectros de la Figura anterior pero aplicando la técnica de polarización cruzada. En ellos puede verse que las señales propias de fosfonato (4 ppm) junto con las señales del fosfato superficial son las que más crecen en comparación con la señal del fosfato interno, debido a la transferencia de polaridad desde los protones de la cadena orgánica y desde los grupos OH de los fosfatos superficiales, de los fosfonatos y del agua ocluida en el materiales *acondicionados*.

El espectro CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del material **GZrTPhDt45** (Figura 37(SC)), tomado a modo de ejemplo, muestra las señales aromáticas esperadas en el rango de 100 a 140 ppm, acompañadas de un pico discernible a 92.1 ppm que debe pertenecer a los grupos etinilo.

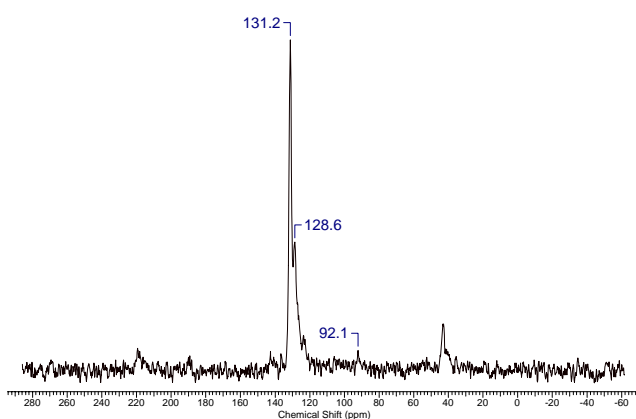


Figura 37(SC). Espectro CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del material **GZrTPhDt45**.

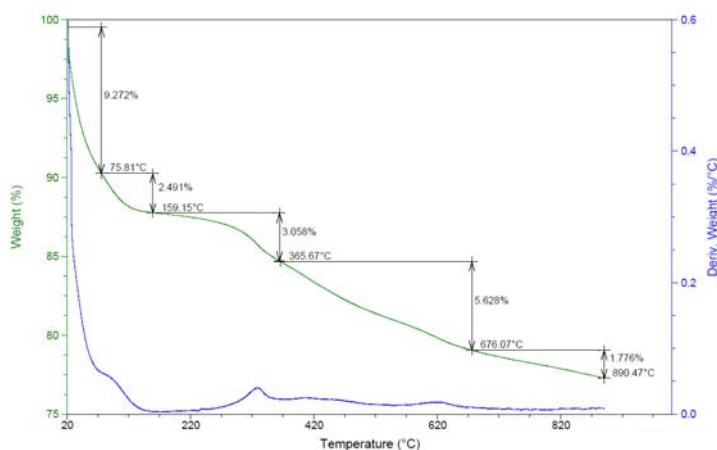
El análisis elemental de cada muestra permite obtener una fórmula molecular del material que debe estar en consonancia con los niveles de intercambio medidos en los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de la Figura 35(SC). En la Tabla 8(SC) se resumen los resultados.

Tabla 9(SC). Tabla resumen de los datos de caracterización de los derivados de  $\gamma$ -ZrP con polifenilietinilbisfosfonatos.

Material	$\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{[1-2x]}$ $([\text{C}_6\text{H}_4\text{CC}]_n\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)_x$ $(\text{H}_2\text{O})_z^a$		TGA (%) 150-1000°C		Rayos X (nm)	MAS- $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm) Integral <sup>b</sup>		Microanálisis			
								Exp.		Calc.	
	x	z	Exp.	Calc.		-16	5	C%	H%	C%	H%
<b>GZrBPht20</b>	0.09	2.15	10.5	10.4	1.90	80	20	4.6	2.1	4.6	2.1
<b>GZrBPht35</b>	0.17	2.31	13.0	13.7	1.95	65	35	8.2	2.2	8.2	2.2
<b>GZrBPht40</b>	0.20	2.56	12.8	14.9	1.95	55	45	9.5	2.4	9.4	2.3
<b>GZrBPht60</b>	0.31	2.50	12.2	19.0	1.97	40	60	13.6	2.3	13.8	2.4
<b>GZrTPhDt20</b>	0.11	2.06	17.5	14.4	2.53	75	25	8.3	2.1	8.4	2.1
<b>GZrTPhDt35</b>	0.16	2.00	11.2	17.6	2.56	70	30	11.9	2.2	11.8	2.1
<b>GZrTPhDt45</b>	0.23	1.96	14.7	21.8	2.59	50	50	16.3	2.2	16.2	2.2
<b>GZrTPhDt50</b>	0.26	2.06	15.3	24.7	2.59	45	55	17.8	2.3	17.9	2.3

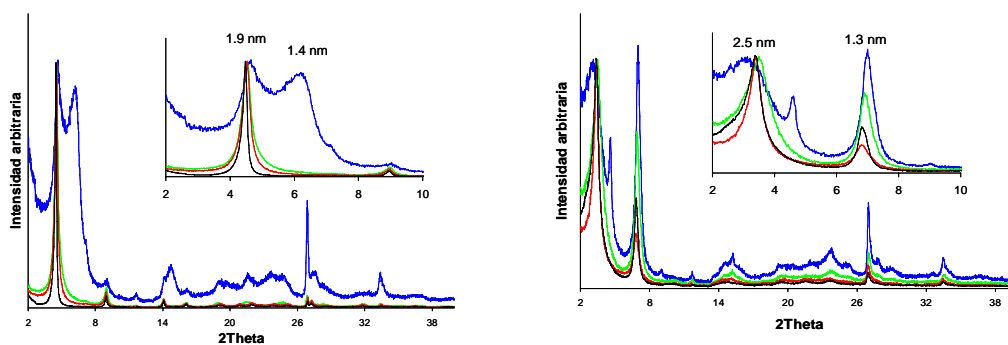
<sup>a</sup> El valor de n en estos materiales es de 1 y 2 para los materiales **BPht** y **TPhDt**, respectivamente. <sup>b</sup> Se omite el valor de la señal a -27 ppm ya que su integral se considera de intensidad 100 en todos los casos

La Figura 38(SC) muestra una curva TGA representativa, en este caso del material **GZrBPht20**. Como se ha resumido en la Tabla 4(SC), las pérdidas observadas en la TGA son en general más pequeñas que las calculadas a partir de las fórmulas moleculares obtenidas a partir de los datos de análisis elemental y RMN.



**Figura 38(SC).** Curva del análisis termogravimétrico del **GZrBPht20**.

Los difractogramas de Rayos X (Figura 39(SC)) nos permiten conocer la distancia entre las láminas inorgánicas.



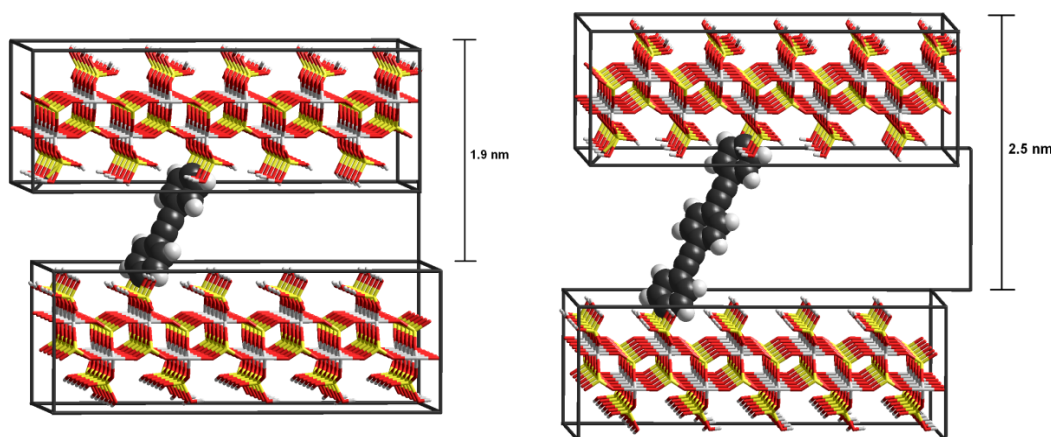
**A.** GZrBPht20 (azul), 35 (verde), 40 (rojo) y 60 (negro)

**B.** GZrTPht25 (azul), 30 (verde), 45 (rojo) y 50 (negro)

**Figura 39(SC).** Difractogramas de rayos x de polvo de los materiales indicados

A diferencia de lo que ocurriría en los derivados de polifenilo (Figura 17(SC)), en los que la distancia interlamina aumentaba con el nivel de incorporación de fosfonatos, en los materiales derivados de polifeniletinilfosfonatos, la separación entre las láminas no varía con el grado de intercambio fosfato/fosfonato (Tabla 4(SC)).

La Figura 40(SC) contiene los modelos calculados por el programa Hyperchem que permiten estimar las distancias interlaminares. Puede verse que la concordancia con las separaciones medidas por rayos x es excelente.



**Figura 40(SC).** Modelos moleculares de dos láminas de  $\gamma$ -ZrP con los bisfosfonatos **BPhT** y **TPhDt** covalentemente unidos mostrando las distancias interlaminares calculadas.

En la Figura 41(SC) se muestran imágenes SEM (Scanning Electron Microscopy) de los productos **GZrBPhT40** y **GZrTPhDt45**, a modo de ejemplo, para observar la forma macroscópica de los materiales. Como puede verse, su cristalinidad no es muy elevada, lo que esta cualitativamente de acuerdo con las señales anchas de difracción observadas en los rayos x (Figura 39(SC)). El tamaño de las partículas es muy variado pudiéndose estimar entre una y cien micras aproximadamente. Lo que sí resulta patente a la vista es la estructura laminar de los productos. Sin embargo, resulta difícil medir con exactitud el espesor de las láminas, aunque se puede hacer una estimación en torno a una micra o, lo que es lo mismo, unos 1000 nm. Esto sugiere que cada lámina macroscópica es el producto del apilamiento de unas 400-500 capas organo-inorgánicas.



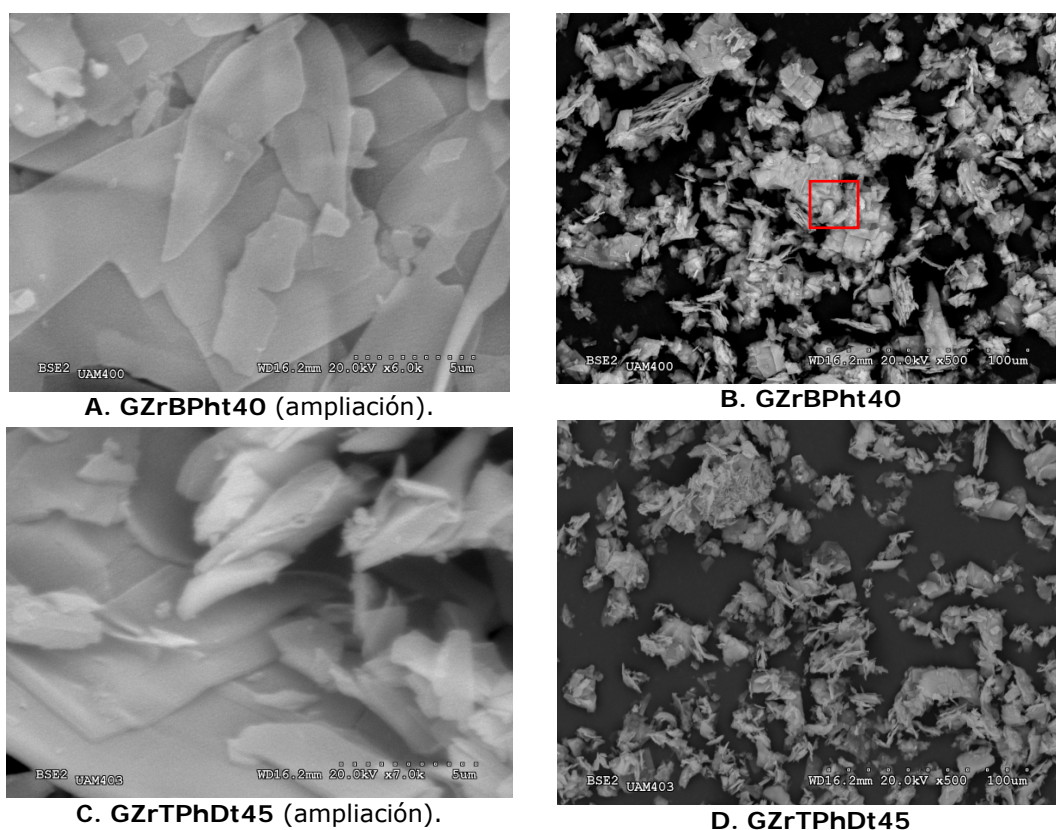


Figura 41(SC). Imágenes SEM de los materiales indicados.

Las isothermas BET del **GZrBPht20** y del **GZrTPht20**, presentadas a continuación a modo de ejemplo, nos indican que estos materiales son principalmente microporosos (Tipo Ib), aunque se observa en ellos una cierta participación de área externa.

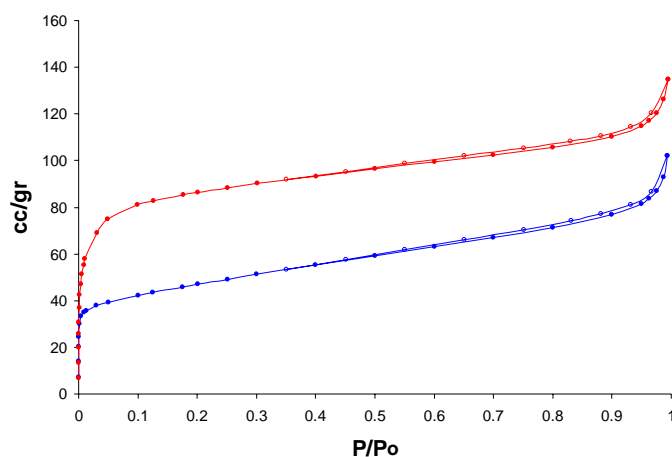


Figura 42(SC). Isothermas BET del **GZrBPht20** (azul) y del **GZrTPht20** (rojo)

La Tabla 10(SC) recoge los cálculos del área superficial total, microporosa y externa en cada uno de los casos estudiados. Puede verse que las áreas totales son superiores a las obtenidas para los derivados de polifenilo, como consecuencia sin duda de la presencia de los triples enlaces. Por otra parte, todos estos materiales presentan un muy elevado grado de participación de área microporosa ( $\sim 95\%$ ).

Tabla 10(SC). Área específica calculada de las isotermas BET.

Material	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		
	Microporosa	Externa	Total
GZrBPht20	146.3 (93%)	10.3 (7%)	156.6
GZrBPht60	337.5 (98%)	6.3 (2%)	343.8
GZrTPhDt20	263.1 (96%)	10.2 (4%)	273.3
GZrTPhDt45	169.6 (93%)	11.9 (7%)	181.5
GZrTPhDt50	223.8 (96%)	9.0 (4%)	232.8

La Figura 43(SC) nos muestra las distribuciones de tamaño de poro de estos sistemas, estimadas mediante el modelo habitual de Tarazona. En estos materiales la distribución de poro preferente, en el rango del ultramicroporo ( $\leq 0.7$  nm), es análoga a la observada en los derivados de polifenilo pero, al contrario que en estos últimos, esta distribución no desaparece al incrementar la cantidad de compuesto orgánico intercambiado en la fase  $\gamma$ -ZrP. Sin duda, esta es otra consecuencia del diferente comportamiento de los derivados de los ácidos polifenilbisfosfónicos (con imbricación y pilareado imperfecto) y polifeniletinilbisfosfónicos (sin imbricación y pilareado menos imperfecto).

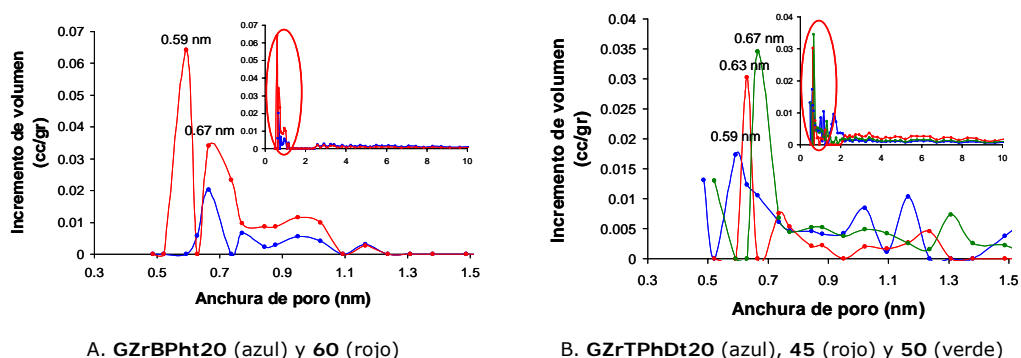
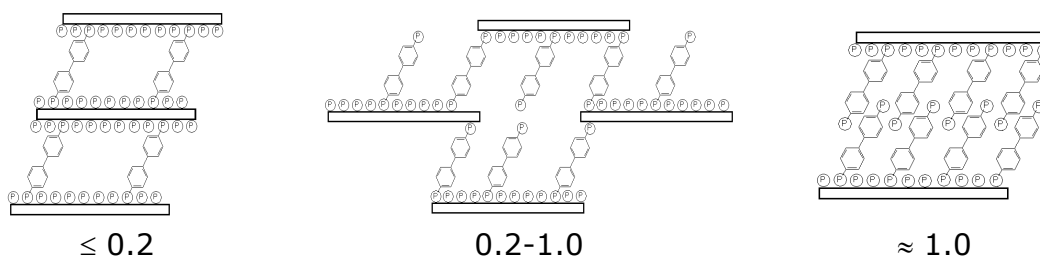


Figura 43(SC). Distribución de poro de los materiales indicados.

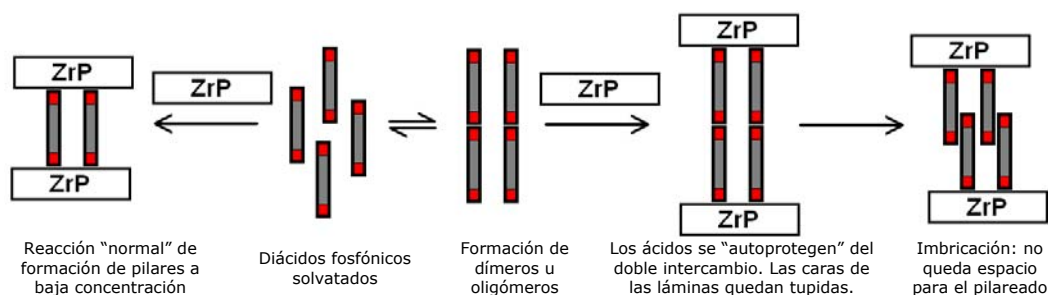
## MECANISMO DE INTERCAMBIO TOPOTÁCTICO

Uno de los aspectos que queda pendiente es entender el porqué de la diferente reactividad de los bisfosfonatos derivados de polifenilo por un lado y de polifeniletinilo por otro. El hecho experimental es que los primeros sólo dan lugar a materiales verdaderamente pilareados a niveles de intercambio topotáctico fosfato/fosfonato inferiores al 25%, lo que ocurre cuando la relación estequiométrica bisfosfonato/ $\gamma$ -ZrP es igual o inferior a 0.2 unidades. Utilizando estequiometrías mayores, los espectros de  $^{31}\text{P}$ -NMR en estado sólido (Figura 13(SC)) comienzan a mostrar señales correspondientes a grupos fosfónico libres, lo que sugiere la existencia de imperfecciones en la estructura de pilares y la aparición de poros de gran tamaño. A la mayor relación estequiométrica bisfosfonato/ $\gamma$ -ZrP estudiada (1.0), el número de grupos fosfónico libres prácticamente iguala a la de grupos fosfonato unidos a  $\gamma$ -ZrP, por lo que el material de más alto grado de intercambio (60%) es prácticamente imbricado. La Figura 44(SC) resume las observaciones realizadas sobre los ácidos polifenilbisfosfónicos en su reacción con  $\gamma$ -ZrP.



**Figura 44(SC).** Representación esquemática del intercambio topotáctico del ácido bifenilbisfosfónico dependiendo de su relación estequiométrica con la fase  $\gamma$ -ZrP.

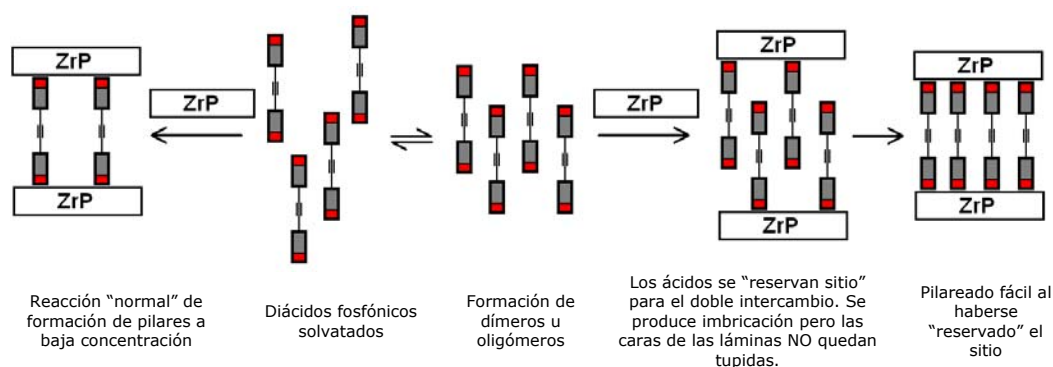
Hemos observado que la solubilidad de los ácidos polifenilbisfosfónicos es muy baja en el medio disolvente/dispersante (agua-acetona 1:4) de la reacción de intercambio, muy probablemente porque estos compuestos pueden formar dímeros u oligómeros por asociación de los grupos ácidos entre sí, de forma análoga a como sucede con los ácidos carboxílicos. Esta asociación permitiría explicar fácilmente la difícil formación de pilares en su reacción con la fase  $\gamma$ -ZrP, como se muestra en la Figura 45(SC).



**Figura 45(SC).** Representación esquemática de la reactividad de los ácidos polifenilbisfosfónicos con la fase  $\gamma$ -ZrP.

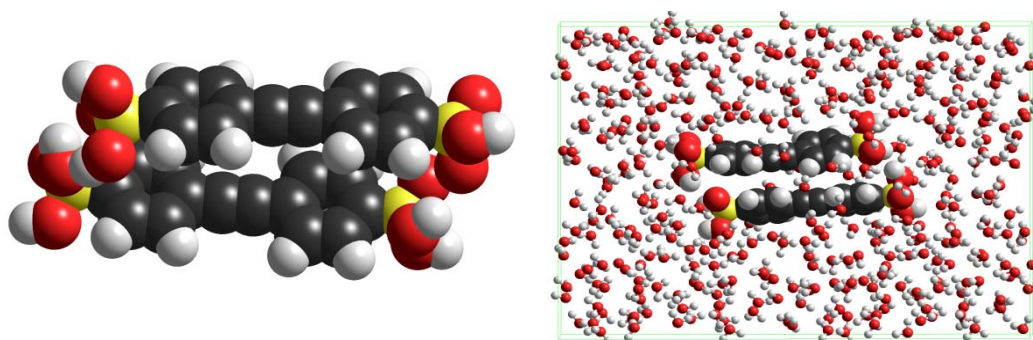
Así, a muy baja concentración de los diácidos ( $<10^{-3}$  M; Tabla 4(SC)), la formación de dímeros u oligómeros es más difícil y aquéllos son capaces de reaccionar por los dos lados con láminas diferentes, dando lugar a la reacción "normal" y a materiales con pilares. En cuanto la concentración de diácido es sólo un poco más alta (a partir de  $2 \cdot 10^{-3}$  M; Tabla 4(SC)), los dímeros u oligómeros predominan y se "protegen" unos a otros impidiendo su reacción por ambos lados. Se produce el intercambio topotáctico por uno sólo de los ácidos fosfónicos y, antes de que se liberen de la asociación, las láminas han quedado tan tupidadas que no puede producirse el pilareado por falta de espacio. Tan sólo queda lugar para una ligera imbricación.

Curiosamente, en el caso de los ácidos polifeniletinilbisfosfónicos esto no ocurre en absoluto ya que a las mismas concentraciones utilizadas para los derivados polifenílicos, e incluso superiores ( $6 \cdot 10^{-3}$  M; compárense las Tablas 4 y 8(SC)), los espectros de  $^{31}\text{P}$ -NMR en estado sólido (Figura 35(SC)) no muestran ni siquiera un atisbo de señal asignable a grupos fosfónico libres. En primer lugar hay que hacer notar que los ácidos polifeniletinilbisfosfónicos son mucho más solubles en el medio de intercambio. Por razones difíciles de entender a priori, la presencia de los triples enlaces hace que estos diácidos estén mejor solvatados por el medio disolvente y no tengan necesidad de formar especies oligoméricas. Así, ambos extremos estarían libres para reaccionar con láminas exfoliadas diferentes de la fase  $\gamma$ -ZrP. Pero aún así es difícil de creer que, a la mayor proporción estequiométrica bisfosfonato/ $\gamma$ -ZrP ensayada (0.75 ó, en realidad, "1.5" si se tiene en cuenta la doble funcionalidad de los diácidos), no se produzca ninguna imperfección en la formación de pilares y no se observe ni rastro de grupos fosfónicos libres en los espectros de  $^{31}\text{P}$ -NMR. Por ello, hemos propuesto un mecanismo también con formación de dímeros u oligómeros pero de una forma ligeramente distinta, como se muestra en la Figura 46(SC).



**Figura 46(SC).** Representación esquemática de la reactividad de los ácidos polifenilietilnilbisfosfónicos con la fase  $\gamma$ -ZrP.

A baja concentración de diácido la reacción de pilareado se podrá dar "normalmente". A concentraciones más altas podría darse una asociación lateral en una colocación contrapeada como la indicada en la Figura 47(SC), que proviene del cálculo semiempírico AM1 (Hyperchem) de la disposición más estable para la interacción de dos moléculas de ácido **BPht**, tomado como ejemplo, tanto en fase gaseosa como en una caja de disolvente de 420 moléculas de agua.

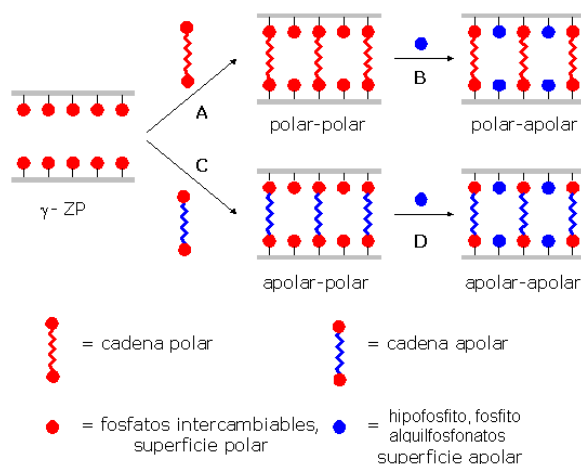


**Figura 47(SC).** Modelos moleculares de la disposición más estable calculada de la asociación de dos moléculas de ácido BPht (ver texto).

Así, los ácidos de un extremo podrían reaccionar con una lámina pero dejando a su alrededor el espacio "reservado" por la(s) molécula(s) contigua(s). En la reacción de los ácidos del otro extremo con una lámina inorgánica distinta ocurriría lo mismo. En definitiva se pasaría por un estado de imbricación, como en el caso de los ácidos polifenilbisfosfónicos, pero la asociación previa "lateral" (no cabeza-cola) reserva el espacio necesario para que finalmente se dé lugar al verdadero pilareado.

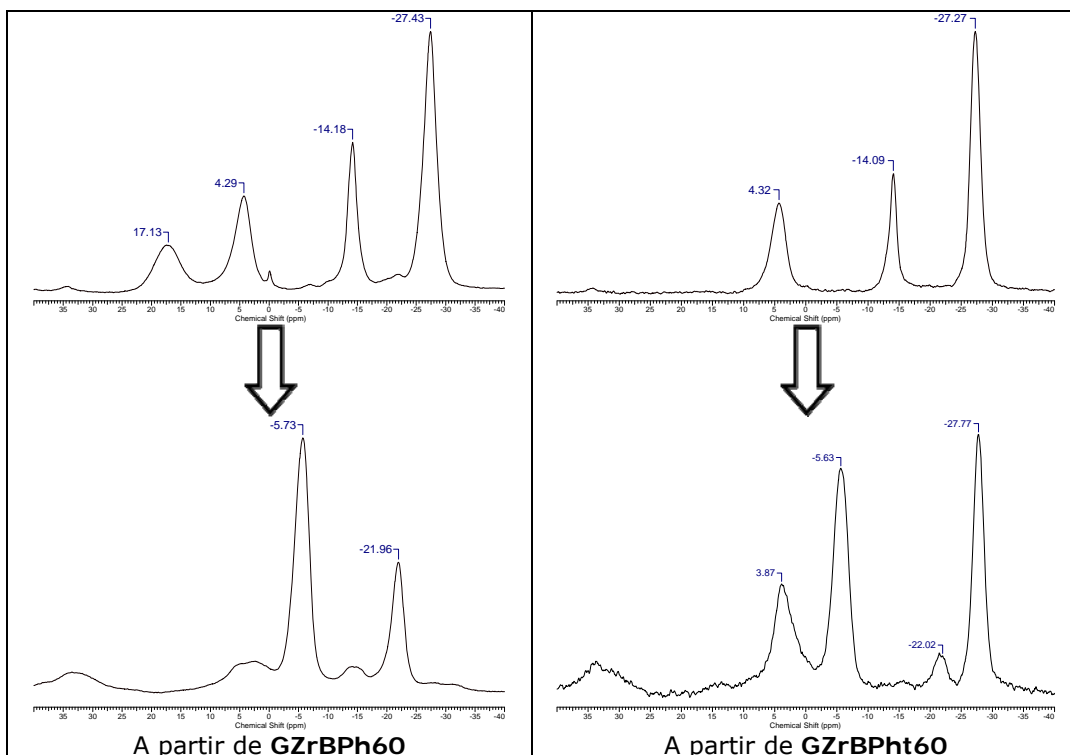
## REACCIONES DE INTERCAMBIO TOPOTÁCTICO MÚLTIPLE

Dada la gran versatilidad que presenta la fase  $\gamma$ -ZrP y el amplio conocimiento de sus reacciones, estructura y propiedades que poseemos en nuestro laboratorio, uno de los Objetivos que nos hemos planteado es el control de la polaridad de los poros creados. Para ello, nos planteamos el uso de una segunda reacción de intercambio topotáctico con otros derivados de fósforo, como los ácidos hipofosforoso, fosforoso y metilfosfónico, lo que conllevaría la sustitución de los grupos fosfato remanentes de la primera reacción de intercambio fosfato/bisfosfonato por grupos hipofosfito, fosfito y metilfosfonato, respectivamente. A nivel supramolecular, este cambio supone el reemplazo de los grupos OH de los fosfatos superficiales situados en la región interlaminar, por sendos átomos de H (hipofosfito), un H y un OH (fosfito) o un Me y un OH (metilfosfonato), alterándose así la polaridad del “techo y suelo” de los poros interlaminares. La Figura 48(SC) muestra todas las posibilidades. El camino D da lugar a los materiales a los que nos estamos refiriendo.



**Figura 48(SC).** Representación esquemática de la versatilidad ofrecida por el  $\gamma$ -ZrP en lo que se refiere al control de la polaridad de los poros.

De este modo, en primer lugar, llevamos a cabo la reacción con ácido hipofosforoso sobre los materiales obtenidos del intercambio topotáctico con los bisfosfonatos derivados de polifenilo y polifeniletinilo. En la Figura 49(SC) se muestra, a modo de ejemplo, los espectros “no CP” MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los productos obtenidos usando como producto de partida los materiales **GZrBPh60** y **GZrBPht50**, respectivamente.



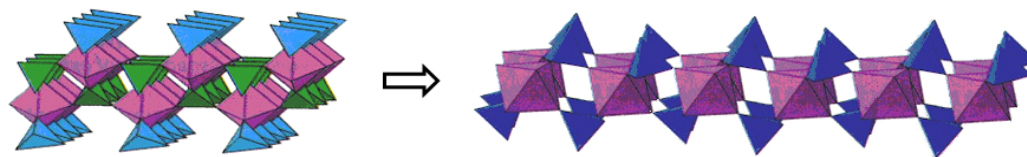
**Figura 49(SC).** Espectros de RMN  $^{31}\text{P}$ -MAS del material de partida y el producto de las reacciones con hipofosfito de los materiales indicados.

Como se estudió en su momento, en ambos casos los materiales de partida muestran señales muy similares, propias de una fase de tipo  $\gamma$ -ZrP, a -27 (fosfato interno no intercambiable), -14 (fosfato superficial intercambiable), 4 (fosfonato unido a Zr) y 17 ppm (fosfonato libre, sólo en el caso de **BPh**). Salta inmediatamente a la vista que partiendo del material **BPh**, la reacción con hipofosfito da lugar a una nueva sustancia cuyas señales de  $^{31}\text{P}$  se encuentran a desplazamientos químicos de -22.0 y -5.7 ppm, muy diferentes de los del producto de partida. Esto no ocurre en el material **BPht** cuyas señales son semejantes a las del producto de partida (-27.8, -5.6 y 3.9 ppm).

Siguiendo la regla de las "6 ppm" (ver más arriba), un desplazamiento químico próximo a -21.0 ppm se corresponde con un fósforo unido a tres átomos de Zr a través de tres oxígenos (-27 ppm del fosfato interno de la fase  $\gamma$ -ZrP más 6 ppm de perder un enlace O-Zr). Este tipo de fósforo con tres enlaces O-Zr y, por tanto, un grupo OH libre es propio de una fase de tipo  $\alpha$ -ZrP. Por consiguiente, la conclusión que puede extraerse de los espectros de la Figura 49(SC) es que el material **BPh** se ha transformado limpiamente en fase  $\alpha$ -ZrP



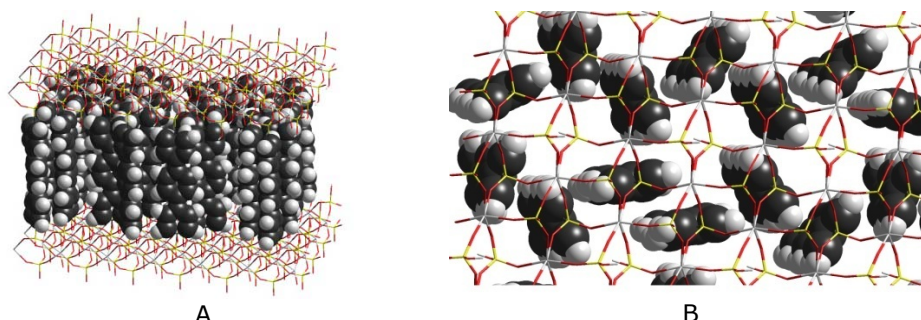
(Figura 50(SC)), mientras que el material **BPht** ha conservado fundamentalmente la estructura de fase  $\gamma$ -ZrP.



**Figura 50(SC).** Esquema de la transformación de fase  $\gamma$  a  $\alpha$ -ZrP.

En resumen, todas las reacciones llevadas a cabo sobre las series **BPh** y **TPh**, ya sea con hipofosfito, fosfito o metilfosfonato, han dado lugar a esta isomerización  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

Es importante indicar que estas reacciones de isomerización dan lugar a materiales con un grado de incorporación de fosfonatos de aproximadamente 20 cadenas de polifenilo por  $\text{FM}_{60}$ , que es la cantidad máxima sugerida por los modelos moleculares teniendo en cuenta el área disponible alrededor de los átomos de fósforo de la fase  $\alpha$ -ZrP y el área en sección horizontal de las cadenas de polifenilo. La Figura 51(SC) muestra dos puntos de vista de los modelos ideales calculados para la serie **TPh**.



**Figura 51(SC).** Modelos idealizados de la serie **AZrTPh**: A) vista lateral; B) vista superior.

Además, es necesario indicar que el hipofosfito produce la isomerización pero no se incorpora a la estructura porque carece de los tres átomos de oxígeno necesarios para unirse a otros tantos átomos de Zr. En contraste, tanto el fosfito como el metilfosfonato sí se incorporan a la estructura. Ello se traduce en que los poros hexagonales formados idealmente (Figura 51(SC) B) poseen en cada uno de sus extremos bien grupos P-OH de fosfato (caso de la reacción



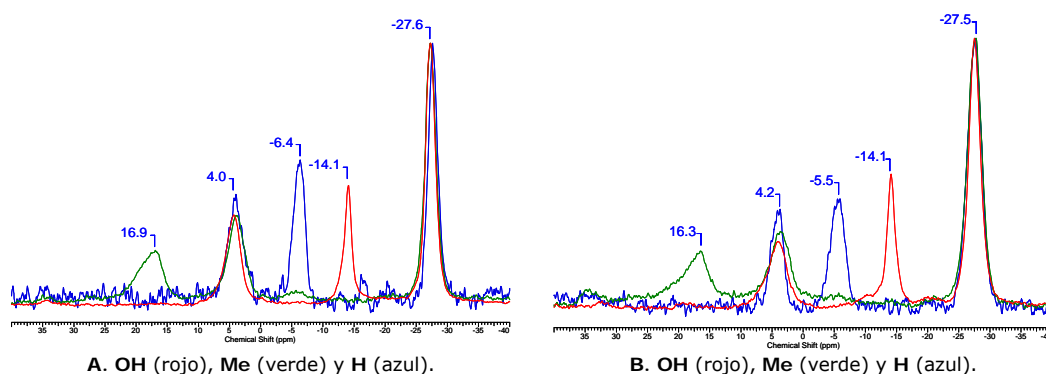
con hipofosfito), bien P-H de fosfito ó P-Me de metilfosfonato, confiriendo unas características de polaridad muy diferentes.

## SEGUNDO INTERCAMBIO SOBRE LOS MATERIALES $\gamma$ -ZRP CON POLIFENILETINILOS.

Partiendo de los materiales denominados **GZrBPht60** y **GZrTPhDt50** se procedió a realizar la reacción de segundo intercambio topotáctico. Esto permitiría la sustitución de los grupos fosfato remanentes de la estructura (tetraédros azules, Figura 1(SC)) por otros grupos fosforados tal y como indica el camino D de la Figura 48(SC). Por medio de esta táctica, controlamos la polaridad del "techo y suelo" de la estructura que tenemos en estudio, pudiendo disponer a voluntad de los restos que se distribuyen hacia la zona interlaminar en función del ácido fosforado que utilizamos para nuestros fines. Así, cuando partimos del ácido metilfosfónico ( $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ), los restos  $\text{CH}_3$  y  $\text{OH}$  tapizarán la superficie del material; con el ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) serán un átomo de H y un grupo  $\text{OH}$ ; y con el ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) dos átomos de H. Lo que nos da lugar, junto con el compuesto de partida (dos grupos  $\text{OH}$ ) y el producto litiado (dos grupos  $\text{OLi}$ ) a una serie de materiales que ofrecen un gradiente de polaridad dentro de una misma estructura base común.

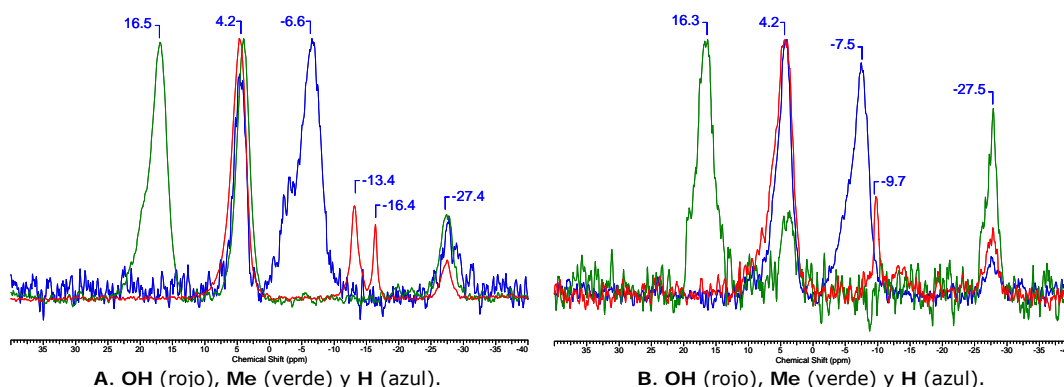
La reacción se llevó a cabo en la mezcla habitual agua:acetona (1:4), añadiendo un 7.5 % (v/v) de una disolución en agua al 50% en peso de los ácidos que van a dar lugar al segundo intercambio topotáctico. La reacción se efectuó durante una noche a  $85^\circ\text{C}$ . Los sólidos resultantes se separaron por centrifugación, se lavaron dos veces con un volumen equivalente de agua y dos con acetona. Posteriormente se secaron en una estufa a  $80^\circ\text{C}$  durante una noche. Por último, se almacenaron durante al menos 72 horas en un desecador que contenía una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$  (90% de humedad relativa) consiguiendo así, como es habitual en nuestro trabajo, los materiales denominados *aconicionados*.

La Figura 52(SC) nos muestra los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales que se han sintetizado a partir de las reacciones de doble intercambio con la participación de los ácidos metilfosfónico ( $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ) y fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), junto con el del material de partida.



**Figura 52(SC).** Espectros MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN del resultado de la reacción de los materiales **GZrBPht60** (A, rojo) y **GZrTPhDt50** (B, rojo) con los ácidos metilfosfónico (verde) y fosforoso (azul).

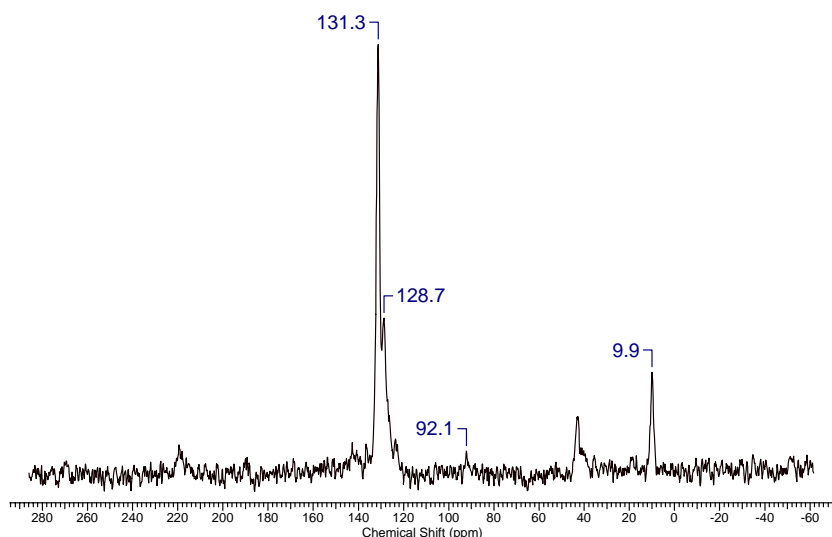
Estos espectros muestran una señal muy clara a -27.5 ppm, que como ya hemos mencionado anteriormente, corresponde a grupos fosfato con todos sus oxígenos unidos covalentemente a otros tantos átomos de zirconio, lo que es indicativo de que estos sistemas continúan teniendo una estructura  $\gamma$ -ZrP. Por otra parte, la señal observada a 4 ppm, también común a todos los espectros, es típica de un fosfonato enlazado a un anillo aromático. Esta señal presenta una intensidad y anchura muy semejante en todos los espectros, lo que sugiere que la cantidad de columnas orgánicas situadas entre las láminas han permanecido inalteradas a lo largo de este proceso químico. Adicionalmente comprobamos que las señales a -14.1 ppm, atribuibles al fosfato intercambiable de los productos de partida (espectros en rojo), ha desaparecido completamente en los espectros de los productos (espectros verdes y azules en la Figura 52(SC)), apareciendo en ellos señales nuevas a 16 y 6 ppm, correspondientes al metilfosfonato y al fosfito, respectivamente. La aparición de estas señales corrobora el éxito de la introducción de los grupos fosforados nuevos a la superficie de la estructura a través de la reacción de intercambio topotáctico múltiple.



**Figura 53(SC).** Espectros análogos a los de la Figura 50(SC) pero aplicando "CP".

La Figura 53(SC) nos muestra los espectros MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales que han sido objeto del doble intercambio pero aplicando, en este caso, la técnica de polarización cruzada. En ellos puede verse que las señales propias de fosfonato (4 ppm) junto con las señales de las nuevas funciones incorporadas (-7 y 16 ppm, para el fosfito y metilfosfonato, respectivamente) son las que más crecen en comparación con la señal del fosfato interno, debido a la transferencia de polarización desde los protones de la cadena orgánica, de los grupos OH remanentes en la superficie de la lámina y del agua ocluida en los materiales *aconicionados*.

El espectro CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del material **GZrTPhDt50Me** (Figura 54(SC)), tomado a modo de ejemplo, muestra las señales aromáticas propias del compuesto orgánico, en el rango de 100 a 140 ppm y un pequeño pico a 92.1 ppm atribuible a los grupos etinilo. Se observa también una señal nueva a 9.9 ppm, inexistente en el espectro del producto de partida y que se corresponde con la señal del metilfosfonato que se encuentra incorporado en la superficie de las láminas.



**Figura 54(SC).** Espectro CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del material **GZrTPhDt50Me**.

Con la ayuda de los datos proporcionados por el análisis elemental se pueden calcular unas formulas moleculares para estos materiales que están de acuerdo con los niveles de intercambio medidos en los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de la Figura 54(SC). En la Tabla 11(SC) se resumen los resultados.

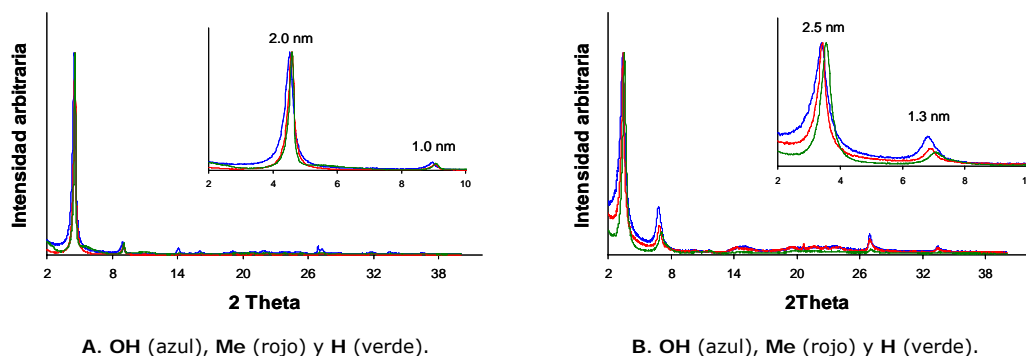
**Tabla 11(SC).** Tabla resumen de los datos de caracterización de los derivados de  $\gamma$ -ZrP con polifeniletinilbisfosfonatos en relación con el intercambio topotáctico múltiple.

Material	$\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{RPO}_3\text{H})_{[1-2x]}$ $([\text{C}_6\text{H}_4\text{CC}]_n\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_z^a$			Rayos X (nm)	MAS- $^{31}\text{P}$ -NMR (ppm) Integral <sup>b</sup>		Microanálisis			
	R	x	z		$\delta^c$	4	Exp.		Calc.	
							C%	H%	C%	H%
<b>GZrBPht60</b>	OH	0.31	2.50	1.97	40	60	13.6	2.3	13.8	2.4
<b>GZrBPht60Me</b>	$\text{CH}_3$	0.27	2.12	1.93	45	55	14.2	2.6	14.1	2.5
<b>GZrBPht60H</b>	H	0.30	1.10	1.92	40	60	18.9	1.9	18.9	1.9
<b>GZrTPhDt50</b>	OH	0.26	2.06	2.59	45	55	17.8	2.3	17.8	2.3
<b>GZrTPhDt50Me</b>	$\text{CH}_3$	0.26	1.00	2.56	50	50	20.6	2.0	20.5	2.1
<b>GZrTPhDt50H</b>	H	0.29	2.14	2.48	40	60	20.1	2.4	19.9	2.4

<sup>a</sup> El valor de n en estos materiales es de 1 y 2 para los materiales BPht y TPhDt, respectivamente. <sup>b</sup> Se omite el valor de la señal a -27 ppm ya que su integral se considera de intensidad 100 en todos los casos. <sup>c</sup> OH: -14, H: -6 y Me: 16 ppm.

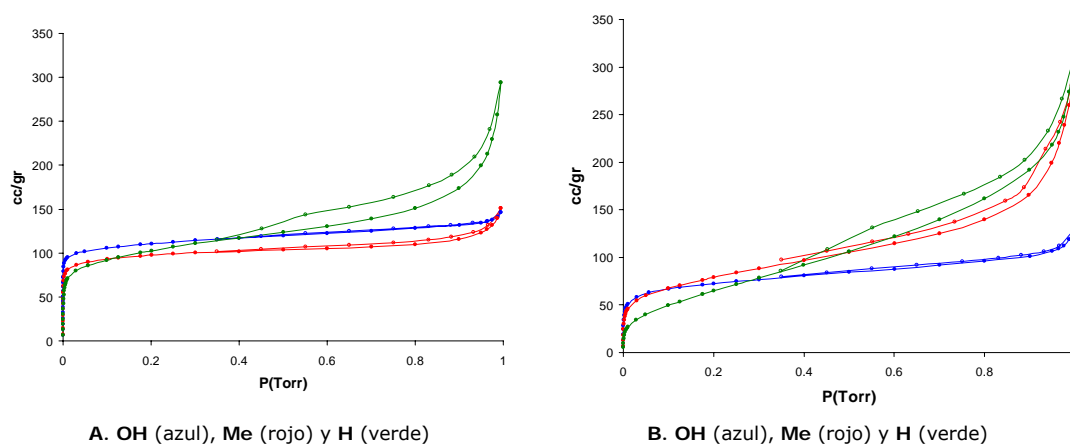
En la Figura 55(SC) se presentan los difractogramas de rayos X de policristal de estos nuevos materiales que nos permiten, a través de la Ley de Bragg, obtener las distancias que existen entre láminas en estas nuevas arquitecturas. En estas imágenes se aprecia que no existe una variación significativa en la distancia interlaminar por la sustitución en las láminas de los fosfatos superficiales por los grupos nuevos. Dado que la distancia interlaminar es principalmente un reflejo de la longitud de la cadena orgánica rígida anclada sobre la estructura del  $\square$ -ZrP con un cierto ángulo ( $\sim 70^\circ$ ), tal y como se ha observado en

los modelos de HyperChem mostrados previamente (Figura 40(SC)), tenemos aquí una nueva evidencia de que el nuevo tapizado en el “suelo y techo” de los materiales creados no varía su estructura nativa interna ni tampoco la tridimensional.



**Figura 55(SC).** Difractogramas de rayos x de polvo del resultado de la reacción de los materiales **GZrBPht60** (A, azul) y **GZrTPht50** (B, azul) con los ácidos metilfosfónico (rojo) y fosforoso (verde).

Las isothermas BET de los materiales obtenidos a partir de la reacción del doble intercambio se muestran en la Figura 56(SC). A través del estudio de las mismas se concluye que estos materiales son principalmente microporosos (Tipo Ib), aunque se observa en ellos una cierta participación de área externa.



**Figura 56(SC).** Isothermas BET del resultado de la reacción de los materiales **GZrBPht60** (A, azul) y **GZrTPht50** (B, azul) con los ácidos metilfosfónico (rojo) y fosforoso (verde).

Los datos espectroscópicos analizados anteriormente sugieren que el cambio de polaridad provocado en el “techo y suelo” de los poros, inducido por el doble intercambio topotáctico con metilfosfonato

y fosfito, no ha provocado cambios sustanciales en la arquitectura tridimensional de los materiales. Sin embargo las curvas BET muestran pendientes muy diferentes, sobre todo en el caso de las reacciones con ácido fosforoso, lo que sugiere diferencias de porosidad importantes. La Tabla 12(SC) recoge los cálculos del área superficial total, microporosa y externa en cada uno de los casos estudiados.

Tabla 12(SC). Área específica calculada de las isotermas BET.

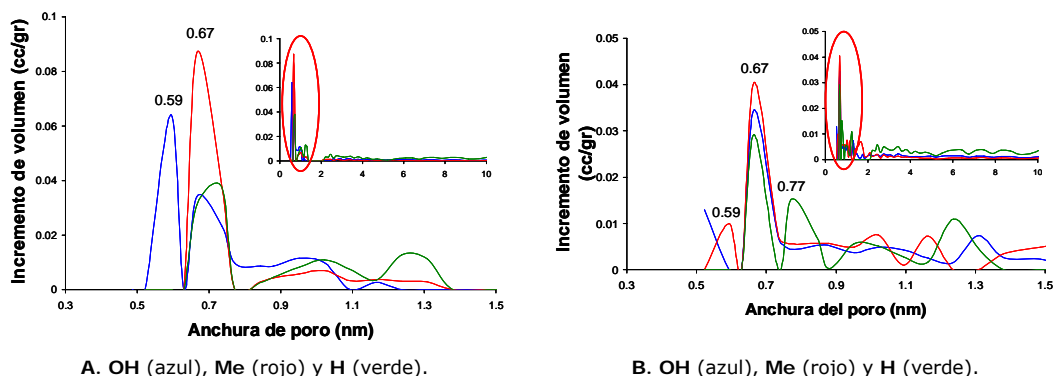
Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		
	Microporosa	Externa	Total
<b>GZrBPht60</b>	337.5 (98%)	6.3 (2%)	343.8
<b>GZrBPht60Me</b>	283.7 (94%)	16.9 (6%)	300.6
<b>GZrBPht60H</b>	273.7 (81%)	65.1 (19%)	338.8
<b>GZrTPhDt50</b>	223.8 (96%)	9.0 (4%)	232.8
<b>GZrTPhDt50Me</b>	234.4 (91%)	23.5 (9%)	258.0
<b>GZrTPhDt50H</b>	185.0 (67%)	89.5 (33%)	274.5

Aunque dentro de cada serie el área superficial total no cambia excesivamente, se observa que el efecto del fosfito y, en menor grado del metilfosfonato, es alterar el balance de área microporosa y externa, haciendo que la primera disminuya. Por otra parte, resulta llamativo que los materiales de la serie **GZrTPhDt50**, con un número de cadenas menor y de mayor longitud, y por tanto, con un tamaño de poro presumiblemente más grande, muestre un área superficial sensiblemente menor que su serie **BPht** compañera.

En la Figura 57(SC) se presentan las distribuciones de tamaño de poro de estos nuevos compuestos, para lo cual, del mismo modo que en los casos previos, se ha hecho uso del modelo de Tarazona. En estos materiales la distribución de poro preferente se encuentra en el rango del ultramicroporo ( $\leq 0.7$  nm) y se observa posteriormente un continuo a partir de la anchura de los 2 nm, donde se comienza a estimar la zona mesoporosa.

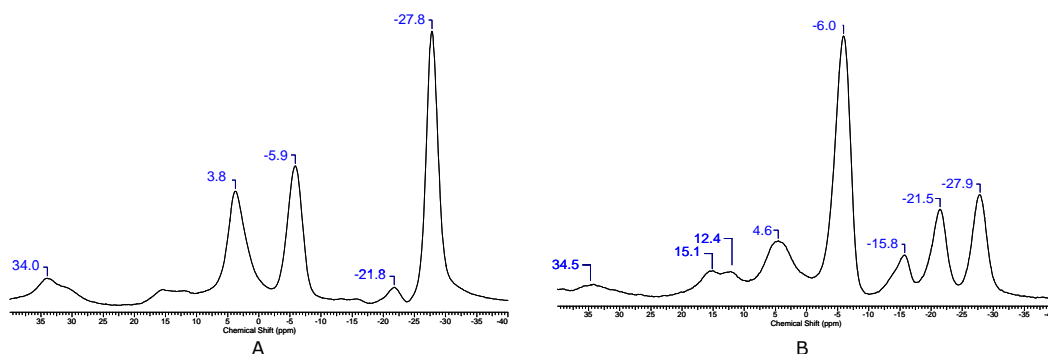
El comportamiento de las dos series es diferente. En la serie **BPht** la introducción del metilfosfonato (rojo) aumenta la homogeneidad de la distribución de poro a 0.67 nm, respecto del producto de partida (rojo) que se reparte entre 0.59, 0.67 nm y un continuo desde 0.8 a 1.1 nm. Sin embargo, la introducción de fosfito

parece eliminar la presencia de los ultramicroporos. En el caso de la serie **TPhDt** la distribución de poro preferencial a 0.67 nm se mantiene razonablemente inalterada, independientemente del material considerado. Creemos que estas diferencias no se deben interpretar en términos reales de cambios drásticos de las estructuras tridimensionales, sino de la diferente accesibilidad de las moléculas de nitrógeno, protagonistas de este tipo de estudios.<sup>11</sup>



**Figura 57(SC).** Distribución de poro del resultado de la reacción de los materiales **GZrBPht60** (A, azul) y **GZrTPhDt50** (B, azul) con los ácidos metilfosfónico (rojo) y fosforoso (verde).

Por último, dentro de este apartado del doble intercambio topotático, vamos a comentar aparte los resultados obtenidos con el ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) porque, a pesar de los numerosos intentos realizados, la reacción no resulta totalmente topotáctica y se produce una transformación parcial  $\gamma \rightarrow \alpha$ , análoga a la observada en los derivados de polifenilbisfosfonatos.



**Figura 58(SC).** Espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales obtenidos de la reacción de los materiales **GZrBPht60** (A) y **GZrTPhDt50** (B) con  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

<sup>11</sup> Park, K.S.; Ni, Z.; Côté, A.P.; Choi, J.Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F.J.; Chae, H.K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., **From the Cover: Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks**, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **2006**, *103*, 10186.

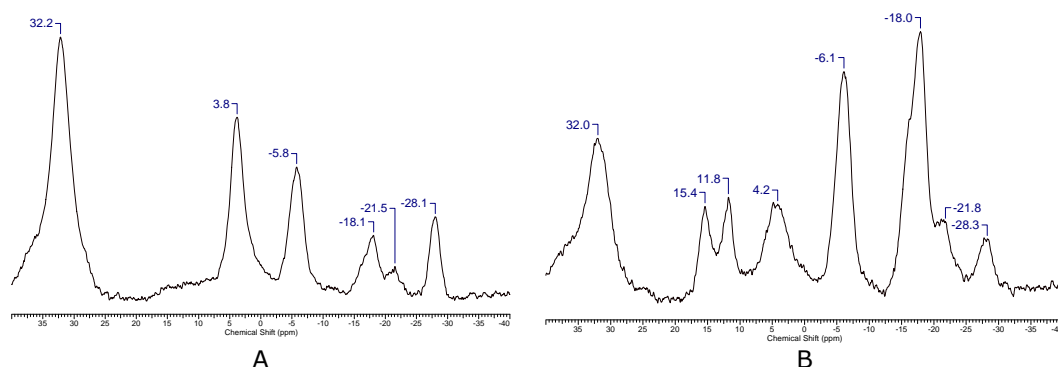
En la Figura 58(SC) se muestran los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN del resultado de la reacción de los materiales **GZrBPht60** y **GZrTPhDt50** con  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Puede verse inmediatamente que el comportamiento de los dos materiales ha sido diferente.

En el caso de **GZrBPht60** la señal a -27 ppm (fosfato con cuatro enlaces O-Zr) se mantiene, sugiriendo que la estructura  $\gamma$ -ZrP se ha conservado. Además se observa una señal a 3.8 ppm, propia de los fosfonatos de esta fase. La señal a -5.9 ppm podría atribuirse al hipofosfito, que ha reemplazado a la señal a -14 ppm del producto de partida, asignable a los grupos fosfato superficiales que han desaparecido.

Por su parte, el espectro del material resultante de la reacción con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  del material **GZrTPhDt50** es mucho más complejo. El rasgo más importante es la presencia de señales de intensidad semejante a -27 y -21 ppm, atribuibles a grupos fosfato con cuatro y tres enlaces O-Zr, respectivamente ("regla de las 6 ppm"). Esto quiere decir que en este proceso el intercambio no ha sido topotáctico ya que el fosfato unido con tres enlaces O-Zr es propio de la fase  $\alpha$ -ZrP. Por otra parte, la señal a -15.8 ppm puede atribuirse a los fosfatos superficiales de la fase  $\gamma$ -ZrP (con dos enlaces O-Zr). Esto quiere decir que el hipofosfito se ha incorporado, como mucho, parcialmente a esta red. La señal intensa a -6 ppm se asigna a fosfonatos con tres enlaces O-Zr, es decir, pertenecientes a la fase  $\alpha$ -ZrP. En la serie anterior ya vimos que el hipofosfito incorporado a la red  $\gamma$ -ZrP resonaba prácticamente a ese desplazamiento químico. Por ello la intensidad de la señal a -6 ppm tiene la mayor intensidad del espectro. Por último, la señal a 4.6 ppm debe pertenecer a los fosfonatos de la fase  $\gamma$ -ZrP. En definitiva, puede hacerse una estimación de que la reacción de **GZrTPhDt50** con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  da lugar a una mezcla de fases  $\alpha$  y  $\gamma$  en una proporción aproximada 1:2, siendo la parte de fase  $\gamma$  producida una mezcla a su vez de producto de partida y de material doblemente intercambiado con hipofosfito.

En la Figura 59(SC) se muestra el resultado de aplicar la polarización cruzada ("CP") a las sustancias anteriores. Como es habitual, en este experimento se incrementa la intensidad de los fósforos por efecto de la transferencia de polarización que reciben de los protones que se encuentran en su proximidad. Sin duda, las señales de hipofosfito han de ser las más favorecidas ya que en este grupo, el fósforo está unido directamente a dos átomos de hidrógeno.





**Figura 59(SC).** Espectros CP-MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales obtenidos de la reacción de los materiales **GZrBPht60** (A) y **GZrTPht50** (B) con  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Por tanto, en el caso del material **GZrBPht60**, la señal mejor candidata a pertenecer al hipofosfito es la de 32 ppm que sufre un aumento de intensidad espectacular. Esto quiere decir que nuestra asignación previa a la señal de -6 ppm es errónea. Por tanto, la señal a -6 ppm debe pertenecer al arilfosfonato típico de fase  $\alpha$ -ZrP, con lo que se puede concluir que, en el caso del material **GZrBPht60** la reacción con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  tampoco ha resultado topotáctica.

A partir de las integrales de los espectros de la Figura 58(SC) y del análisis elemental nos hemos atrevido a intentar estimar una composición para los materiales resultantes de la reacción con  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Hemos utilizado un acrónimo que comienza por **M** para indicar que se trata de una mezcla de fases. Las Tablas 13 y 14(SC) resumen nuestras conclusiones.

**Tabla 13(SC).** Tabla resumen de los datos de caracterización de los derivados mixtos obtenidos con los polifeniletinilbisfosfonatos.

Material	MAS <sup>31</sup> P-NMR (ppm) Integral						Rayos X (nm)	Microanálisis			
								Exp.		Calc.	
	-27	-22	-14	-5	5	34		C%	H%	C%	H%
MZrBPht60	90	10	0	100	50	40	1.9, 1.6	25.0	2.4	24.9	2.3
MZrTPht50	25	40	10	100	10	5	2.3-2.6	31.9	2.6	32.1	2.7

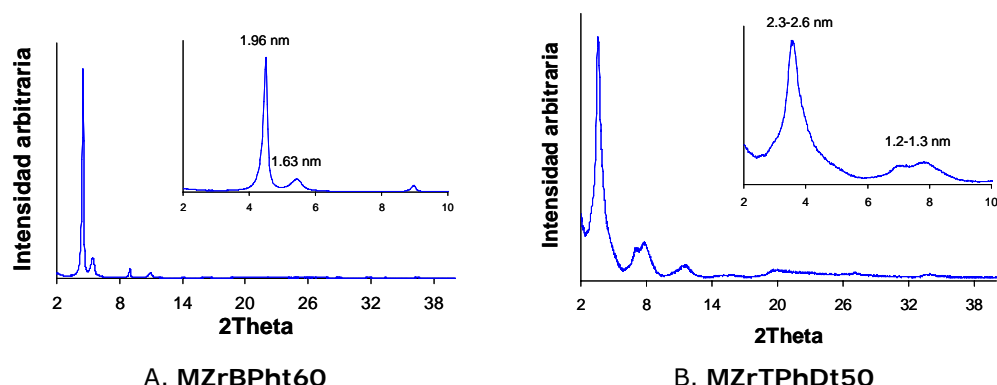
**Tabla 14(SC).** Fórmulas moleculares y proporción de los materiales mixtos

Material	n	$\gamma$ -ZrP <sup>a</sup>	$\alpha$ -ZrP <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	$\gamma$ -ZrP/ $\alpha$ -ZrP <sup>c</sup>
		X	Y	z	
<b>MZrBPht60</b>	1	0.31	0.9	1.7	55/45
<b>MZrTPht50</b>	2	0.25	0.7	2.1	35/65

<sup>a</sup>  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_2)_{[1-2x]}$   $([\text{C}_6\text{H}_4\text{CC}]_n\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)_x$  <sup>b</sup>  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{[2-2y]}$   $([\text{C}_6\text{H}_4\text{CC}]_n\text{C}_6\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)_y$

<sup>c</sup> Proporción en la mezcla.

Gracias a la difracción de rayos X de policristal (Figura 60(SC)) podemos calcular la distancia interlaminar que existe en estos compuestos.



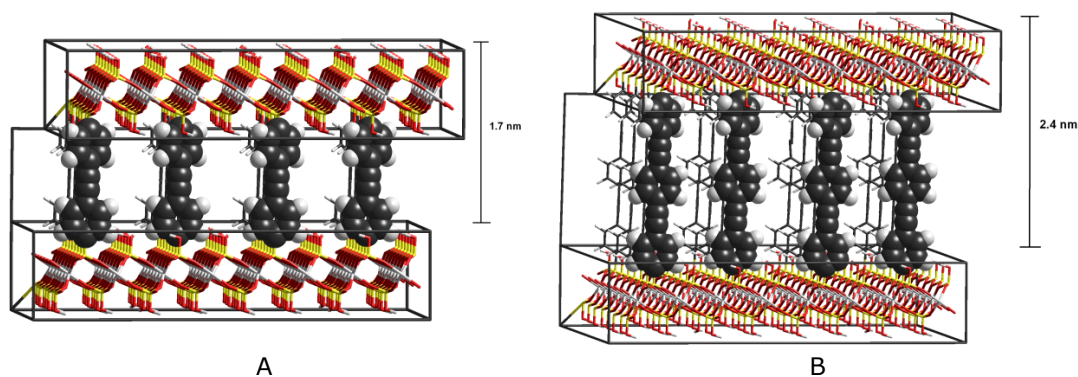
**Figura 60(SC).** Difracción de rayos X de los materiales obtenidos de la reacción con  $\text{H}_3\text{PO}_2$  del **GZrBPht60** (A) y del **GZrTPhDt50** (B)

En la Figura 60(SC) A se puede observar la aparición de dos picos a ángulos  $2\theta$  muy bajos que corresponden a distancias interlaminares altas, 1.96 nm y 1.63 nm. La primera de estas distancias es atribuible a la de una estructura de tipo  $\gamma$ -ZrP sobre la cual se sitúa como espaciador orgánico el ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico, tal y como se observó en la Figura 40(SC). El segundo pico, que corresponde a una distancia de 1.63 nm, se ajusta a la distancia existente entre dos capas de  $\alpha$ -ZrP si entre ellas se aloja como espaciador este mismo compuesto orgánico. La Figura 61(SC) A nos muestra un modelo molecular de esta estructura calculado con el programa HyperChem.

Hay que señalar que en la difracción de rayos x de policristal, realizada sobre mezclas de estructuras cristalinas, la intensidad relativa de las difracciones no es proporcional a la cantidad de cada componente de la mezcla. Por tanto, la elevada intensidad de la señal correspondiente a la fase  $\gamma$ -ZrP no indica necesariamente una elevada proporción de esta fase en la mezcla, si bien los datos de  $^{31}\text{P}$ -RMN y el análisis elemental apuntaban a un pequeño exceso de ella (Tabla 13(SC)).

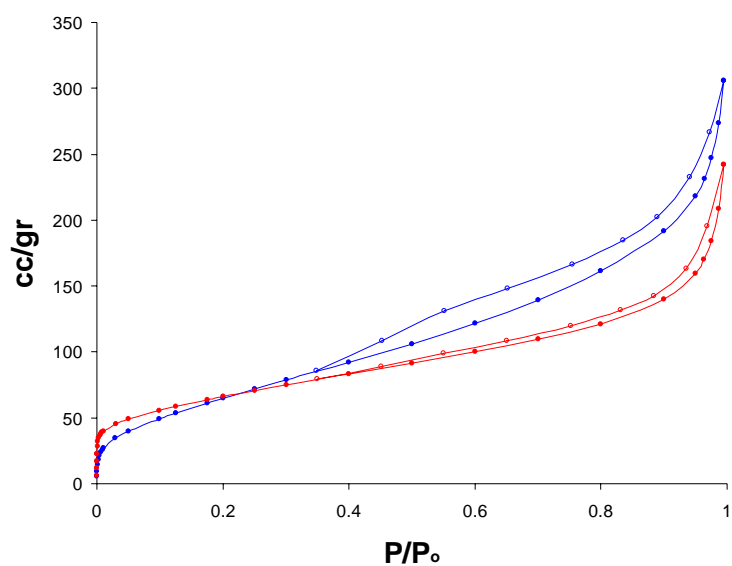
En la difracción del **MZrTPhDt50** se observa la presencia de unos picos mucho más anchos, lo que indica una mucho menor cristalinidad y uniformidad de esta muestra. La distancia interlaminar que se calcula es de 2.3-2.6 nm. Las Figuras 40 y 61(SC) B muestran que estas distancias basales son muy semejantes para las dos fases  $\alpha$ -

y  $\gamma$ -ZrP cuando se incorpora como espaciador entre láminas el 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenil)bisfosfonato.



**Figura 61(SC).** Modelos moleculares de los compuestos derivados de los polifeniletinilos anclados en láminas de la estructura tipo  $\alpha$ -ZrP.

A continuación se muestran las isothermas BET de los materiales, donde puede apreciarse que son también principalmente microporosos (Tipo Ib), con cierta participación de área externa.



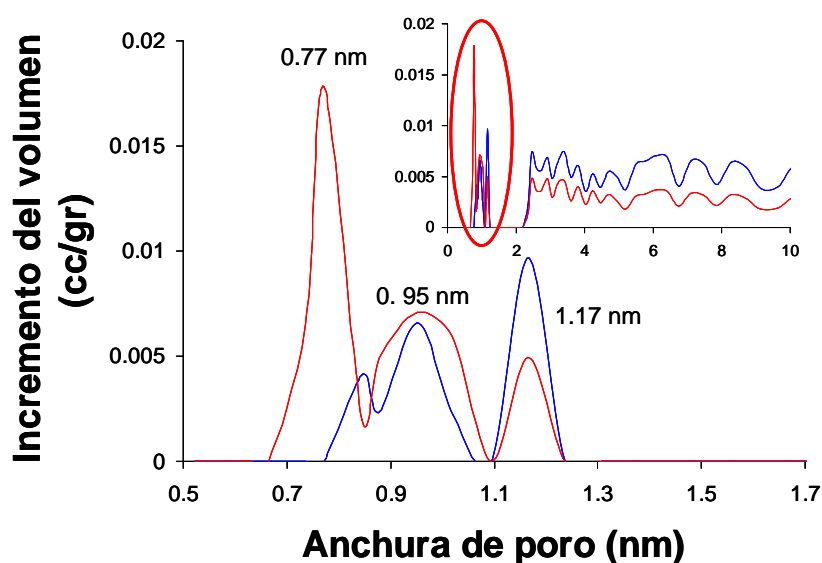
**Figura 62(SC).** Isothermas BET de los materiales **MZrBPht60** (rojo) y **MZrTPhDt50** (azul).

La Tabla 15(SC) recoge los cálculos del área superficial total, microporosa y externa en cada uno de los casos estudiados.

**Tabla 15(SC).** Área específica calculada de las isotermas BET.

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		
	Microporosa	Externa	Total
<b>MZrBPht60</b>	189.7 (81%)	44.7 (19%)	234.3
<b>MZrTPhDt50</b>	188.0 (73%)	68.6 (27%)	256.6

La Figura 63(SC) nos presenta la distribución de poro de estas mezclas entre estructuras  $\alpha$ -ZrP y  $\gamma$ -ZrP.



**Figura 63(SC).** Distribución de poro en los materiales **MZrBPht60** (rojo) y **MZrTPhDt50** (azul).

Podemos comprobar que en estos productos, la distribución de poro ha variado mucho respecto de los materiales anteriores. De este modo, no resulta tan predominante la presencia de los microporos, no se ha registrado presencia de ultramicroporos, y puede verse que existe una gran contribución del continuo que se observa a partir de los 2 nm.

MATERIALES CON ARQUITECTURA  $\alpha$ -ZrP A PARTIR DE ESTRUCTURAS  $\gamma$ -ZrP

Partiendo de los materiales **GZrBPh60** y **GZrTPH60** se procedió a realizar la reacción de cambio de estructura inducida por los ácidos hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ), fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) o metilfosfónico ( $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ). Es importante resaltar que en estas reacciones hemos añadido una pequeña cantidad del polifenilbisfosfonato correspondiente a la mezcla de partida, con objeto de evitar pérdidas de aquél.

La reacción se llevó a cabo en la mezcla habitual agua:acetona (1:4), añadiendo una cierta cantidad del ácido bisfosfónico correspondiente (ver la Parte Experimental) y 7.5 % (v/v) de una disolución en agua al 50% en peso de los ácidos inductores del cambio alotrópico. La reacción se efectuó durante una noche a 85°C. Los sólidos resultantes se separaron por centrifugación, se lavaron dos veces con un volumen equivalente de agua y dos con etanol. Posteriormente se secaron en una estufa a 80°C durante una noche. Por último, se almacenaron durante al menos 72 horas en un desecador que contenía una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$  (90% de humedad relativa) consiguiendo así, como es habitual en nuestro trabajo, los materiales denominados *aconicionados*.

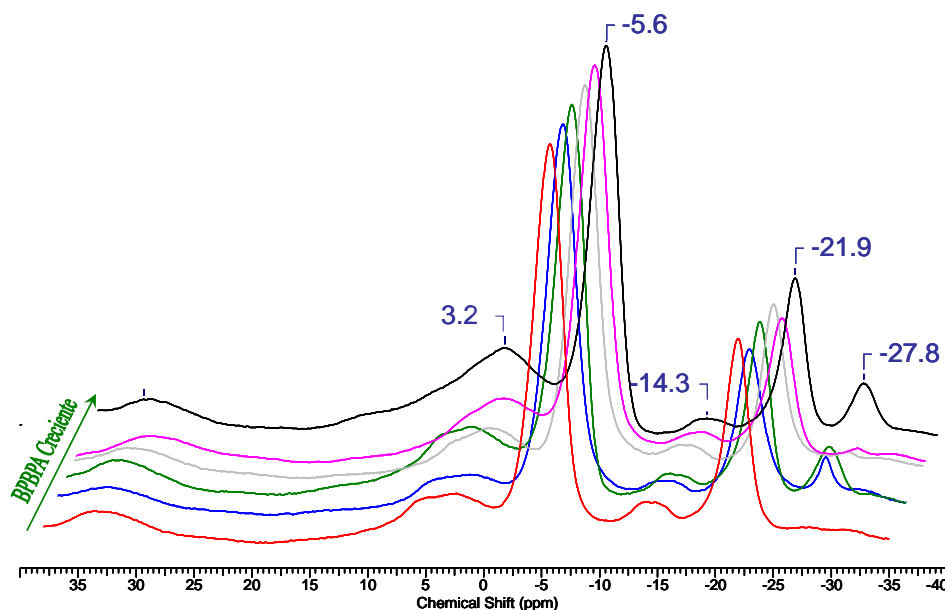
La Figura 64(SC) contiene los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los diversos materiales, desplazados horizontalmente en función de la cantidad creciente de ácido bisfosfónico añadido. Los desplazamientos químicos de las señales se han comparado con los encontrados en la bibliografía<sup>12,13</sup> con lo que se ha llegado a las consideraciones que se detallan a continuación.

En el caso de los materiales **AZrBPhOH** (Figura 64(SC) A) las reacciones se han llevado a cabo con ácido hipofosforoso. La desaparición y aparición, respectivamente, de las señales a -27 y -21 ppm indican que la isomerización  $\gamma \rightarrow \alpha$  es casi total en muchos casos e independiente de la cantidad de ácido bifenilbisfosfónico empleado. La señal intensa a -5 ppm corresponde al bifenilbisfosfonato y su integral relativa a la señal de -21 ppm permite conocer el grado de incorporación de aquéllos a la fase  $\alpha$ -ZrP. Como viene siendo común en este trabajo, este dato junto a los resultados del análisis elemental y de la TGA conducen a una fórmula molecular fiable que se recoge en la Tabla 16(SC).

<sup>12</sup> Maheut, G.; Hervieu, M.; Fernandez, C.; Montouillout, V.; Villemain, D.; Jaffres, P.A., **Palladium Complex Immobilised on Zirconium-Phosphite: Characterisation by  $^{31}\text{P}$  MAS NMR and TEM and Behaviour Towards Reducing Agents.**, *J. Molec. Struct.*, **2003**, 659, 135.

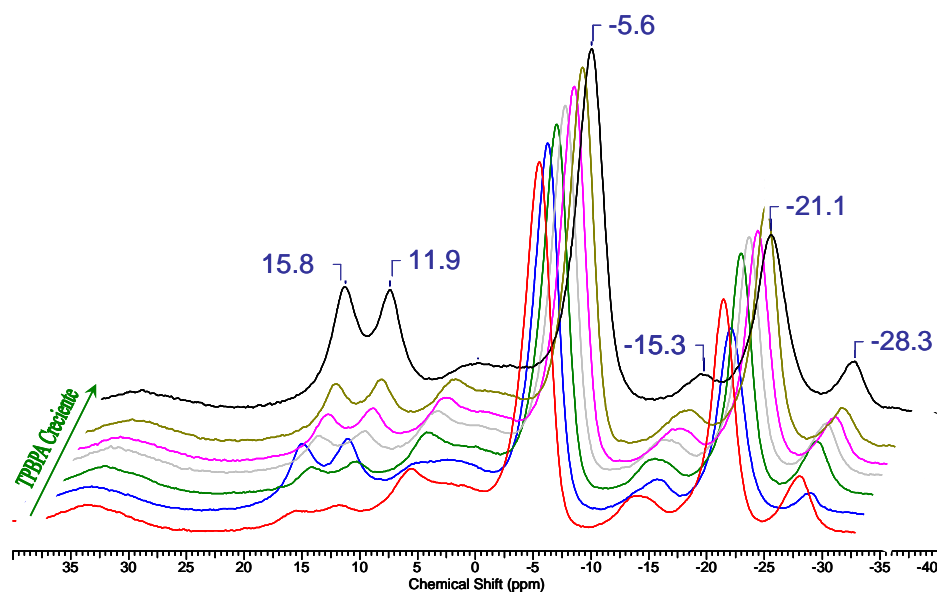
<sup>13</sup> Leenstra, W. R.; Amicangelo, J. C., **Synthesis, Characterization, and Interlayer Distance Study of Zirconium Phosphonates with Stoichiometric Variation of Methyl and p-Aminobenzyl Pendant Groups.**, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5317.

Por su parte, los materiales **AZrTPhOH** (Figura 64(SC) B) dan lugar a espectros algo más complejos cuando se introducen cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico, probablemente debido a su baja solubilidad. La desaparición de la señal a -27 ppm, propia de la fase  $\gamma$ -ZrP, aunque no completa es muy significativa, por lo que la isomerización  $\gamma \rightarrow \alpha$  ha tenido lugar también casi por completo. De nuevo, la señal intensa a -5 ppm se atribuye al terfenilbisfosfonato unido a la red inorgánica y sirve para cuantificar la cantidad de fosfonato incorporado por integración respecto de la señal a -21 ppm. Las señales a 12 y 16 ppm deben corresponder a grupos fosfónico libres pertenecientes a imperfecciones en la estructura o a restos del material de partida.

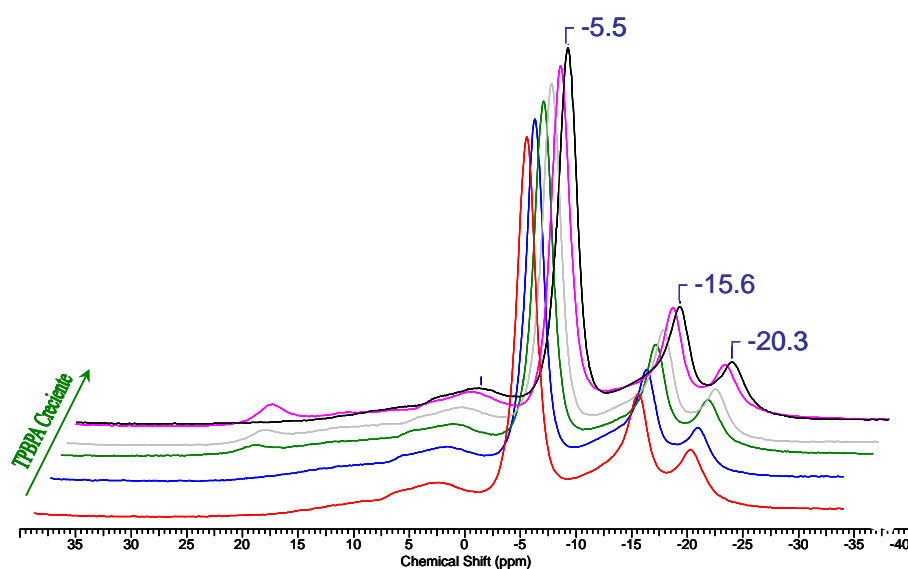


**Figura 64(SC) A.** Espectros de "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales **AZrBPhOH** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido bifenilbisfosfónico (BPBPA).

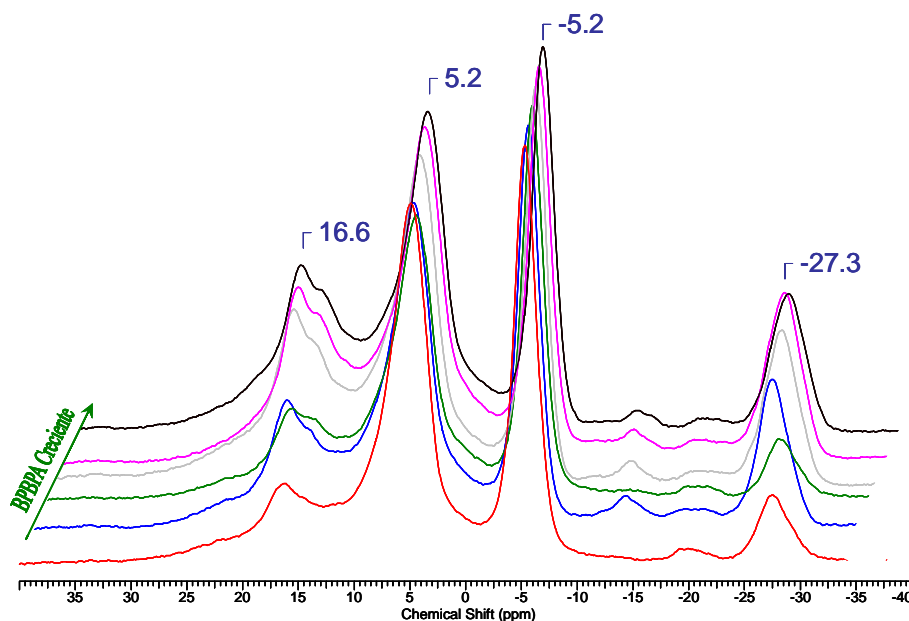
En el caso de los materiales **AZrTPhH**, hay que recordar que la reacción se ha efectuado con ácido fosforoso que, al contener tres átomos de oxígeno, puede integrarse en la estructura de tipo  $\alpha$ -ZrP, al contrario que el ácido hipofosforoso cuyos únicos dos oxígenos se lo impiden. Por ello en el espectro (Figura 64(SC) C) sólo se observa una señal residual a -20 ppm, perteneciente a fosfatos de tipo  $\alpha$ -ZrP que en su mayoría han sido reemplazados por grupos fosfito, cuya resonancia tiene lugar a aproximadamente -16 ppm. La señal más intensa pertenece al terfenilbisfosfonato que, como es habitual, se observa en la proximidad de -5 ppm. Hay que hacer notar que la señal típica de la fase  $\gamma$ -ZrP a -27 ppm ha desaparecido por completo.



**Figura 64(SC) B.** Espectros de "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales **AZrTPhOH** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA).



**Figura 64(SC) C.** Espectros de "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales **AZrTPhH** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA).



**Figura 64(SC) D.** Espectros de “no CP” MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales **AZrTPhMe** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA).

Cuando la reacción se efectúa con ácido metilfosfónico, el material resultante se ha denominado **AZrTPhMe** y los espectros se recogen en la Figura 64(SC) D. En este caso se observan dos señales especialmente intensas, la habitual a -5 ppm perteneciente al terfenilbisfosfonato y otra a 5 ppm que debe pertenecer al metilfosfonato incluido en la red  $\alpha$ -ZrP. La señal a -21 ppm, propia de los fosfatos de tipo  $\alpha$ -ZrP no se observa en absoluto, lo que sugiere que la red  $\alpha$ -ZrP está formada exclusivamente por fosfonatos de terfenilo y metilo. Sin embargo sí se aprecia la señal a -27 ppm perteneciente a la fase  $\gamma$ -ZrP que, además, se hace más intensa (junto con la señal a 15 ppm) a medida que la cantidad de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA) es mayor en el medio de reacción. Esto sugiere que en este caso la isomerización no es completa. Pero hay que destacar que existe una coincidencia entre las integrales de las señales a -27 y 15 ppm que sugiere que la parte de fase  $\gamma$ -ZrP que subsiste está formada exclusivamente por fosfato interno y metilfosfonato, en la proporción molar entre las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  de 1:0.2, respectivamente.

De los numerosos materiales creados y analizados por  $^{31}\text{P}$ -NMR de sólidos (Figura 64(SC)) hemos seleccionado aquéllos cuyos espectros eran más sencillos. A partir de las integrales correspondientes y considerando sus análisis elementales y TGA, se ha llegado a las fórmulas moleculares que se indican en la Tabla 10(SC).



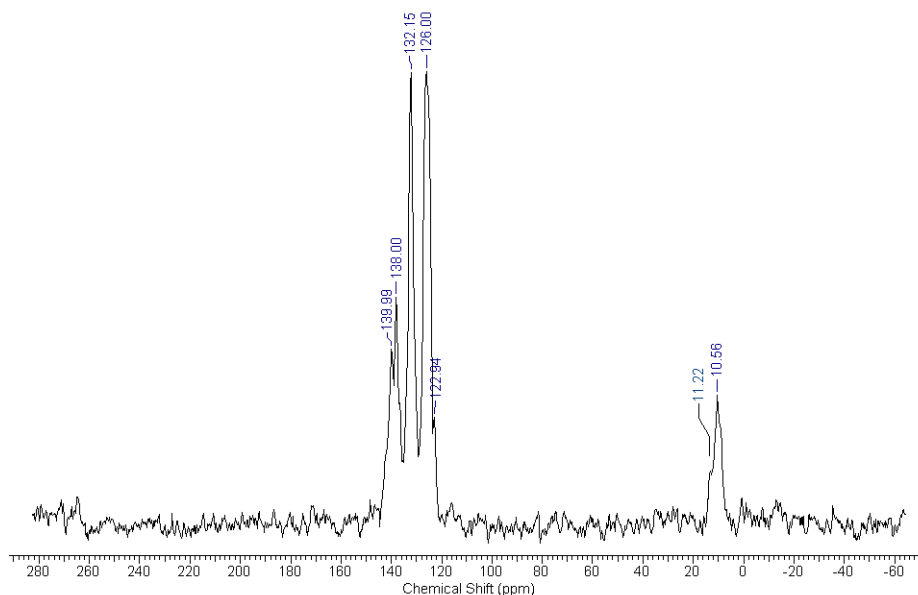
A los acrónimos de los materiales le hemos añadido un número que indica la cantidad de grupos fosfonato, pertenecientes a las cadenas polifenilo, que están incorporados en la red inorgánica.

**Tabla 16(SC).** Resumen de los datos de caracterización de los derivados de  $\alpha$ -ZrP.

Material	$\text{Zr}(\text{RPO}_3)_{2(1-x)}$ $([\text{C}_6\text{H}_4]_n\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)_x$ $(\text{H}_2\text{O})_z^a$		TGA (%) 150-900°C		Rayos X (nm)	MAS- $^{31}\text{P}$ - NMR (ppm) Integral <sup>b</sup>		Microanálisis			
								Exp.		Calc.	
	x	z	Exp.	Calc.		(-21)	(-5)	C%	H%	C%	H%
<b>AZrBPhOH70</b>	(R=OH) 0.70	2.20	10.8	27.8	1.36	100	235	23.7- 25.9	2.9- 3.0	24.9	2.6
<b>AZrTPhOH75</b>	(R=OH) 0.75	2.50	25.2	38.3	1.88	100	195	32.6- 35.3	3.0- 3.4	34.2	3.1
<b>AZrTPhH65</b>	(R=H) 0.65	1.80	35.4	33.6	1.87	100 <sup>b</sup>	170	30.6- 34.0	2.6- 2.8	32.6	2.8
<b>AZrTPhMe65<sup>c</sup></b>	(R=Me) 0.65	1.60	19.8	35.2	1.87	100 <sup>b</sup>	80	32.5- 35.8	2.9- 3.9	35.0	4.0

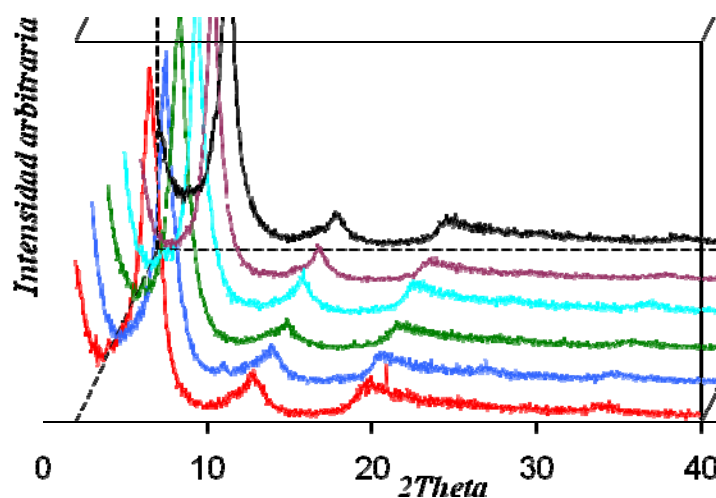
<sup>a</sup> BPh: n=2; TPh: n=3. <sup>b</sup> El pico correspondiente al  $\text{HPO}_3$  aparece a -15 ppm, y el de  $\text{CH}_3\text{PO}_3$  a 5 ppm. <sup>c</sup> La fórmula molecular completa de este material es  $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H})]_{0.20} \text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_3)_{0.70}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.65} \cdot 1.60\text{H}_2\text{O}$  (ver texto).

En los espectros de CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN de sólidos se observan las señales esperadas en la zona aromática y no contienen ningún detalle digno de mención especial, a excepción del perteneciente al material **AZrTPhMe65** (Figura 65(SC)). En él pueden observarse los carbonos del metilfosfonato a 10.6 y 11.2 ppm. El hecho de que se aprecien estas señales muy próximas de diferente intensidad es compatible con la deducción realizada, a partir de los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN, de que el material **AZrTPhMe65** contiene una parte de fase  $\gamma$ -ZrP constituida exclusivamente por metilfosfonato.

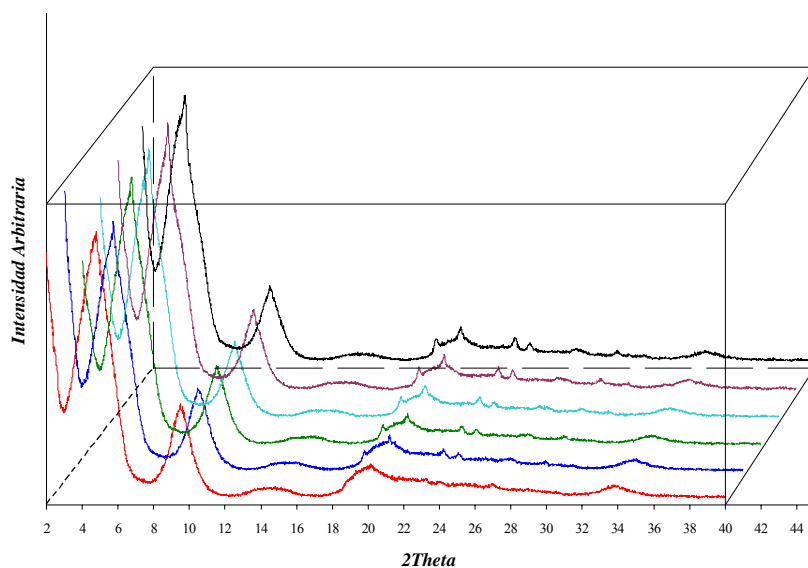


**Figura 65(SC).** Espectro de CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN del material AZrTPhMe65.

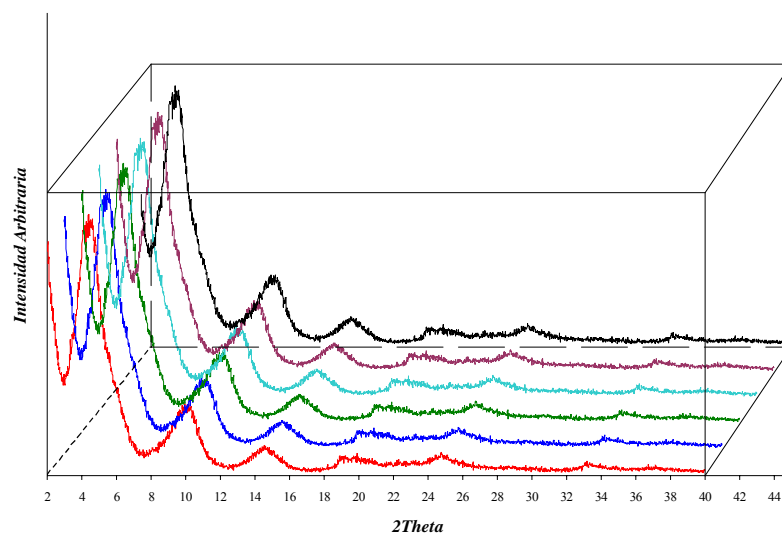
En las Figuras 66(SC) se encuentran los difractogramas de rayos x de los diversos materiales sintetizados. Se han representado al modo de los espectros de la Figura 66(SC), desplazados horizontalmente en función de la cantidad creciente de ácido bisfosfónico añadido en la síntesis.



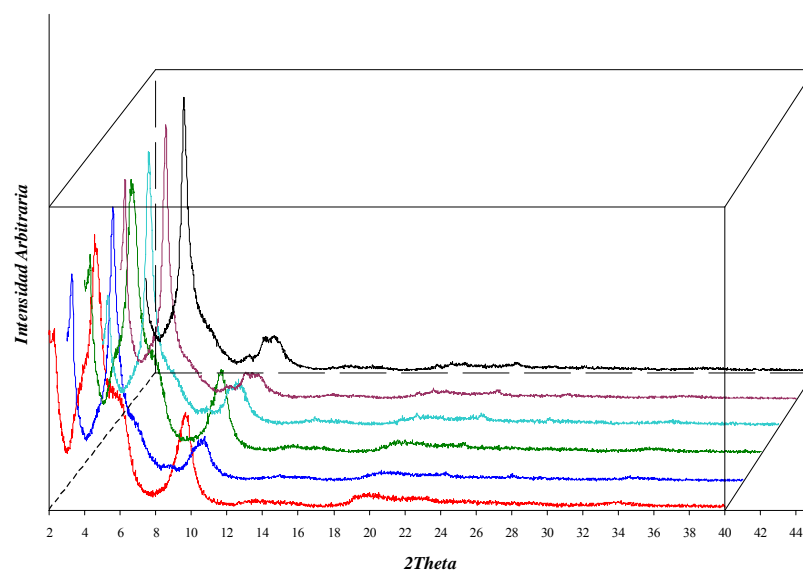
**Figura 66(SC) A.** Difractogramas de rayos x de los materiales **AZrBPhOH** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido bifenilbisfosfónico (BPBPA).



**Figura 66(SC) B.** Difractogramas de rayos x de los materiales **AZrTPhOH** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA).



**Figura 66(SC) C.** Difractogramas de rayos x de los materiales **AZrTPhH** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA).



**Figura 66(SC) D.** Difractogramas de rayos x de los materiales **AZrTPhMe** obtenidos utilizando cantidades crecientes de ácido terfenilbisfosfónico (TPBPA).

En primer lugar cabe destacar que los patrones de difracción para cada material son prácticamente idénticos, independientemente de la cantidad de ácido bisfosfónico empleado en la síntesis. Las distancias interlaminares deducidas de la aplicación de la ley de Bragg a la difracción a menor ángulo  $2\theta$  se han listado en la Tabla 16(SC). Las Figuras 67(SC) contienen modelos idealizados calculados mediante

el programa Hyperchem, considerando las separaciones basales y los niveles de incorporación de las cadenas orgánicas deducidos de los datos experimentales.

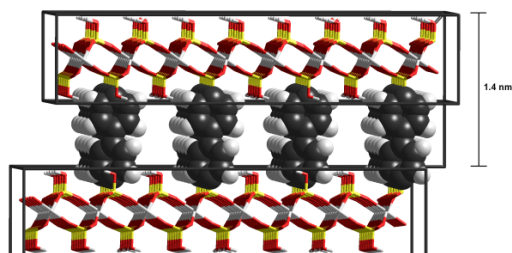


Figura 53(SC) A. Modelo idealizado de la serie **AZrBPh** en vista lateral.

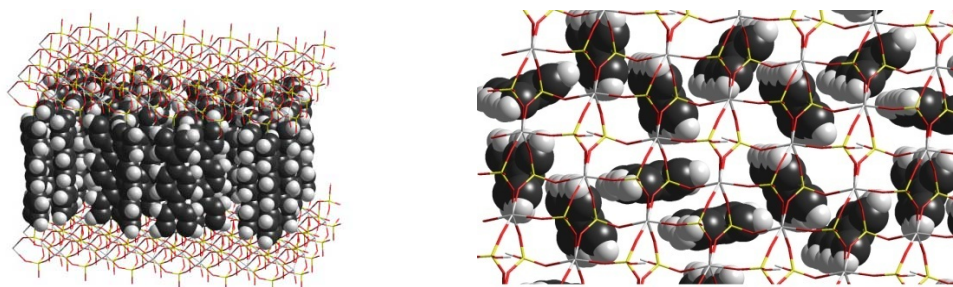
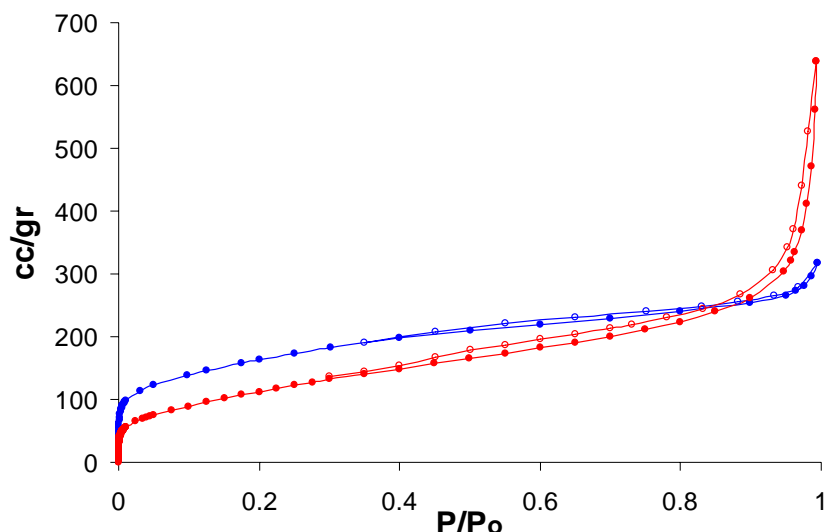


Figura 53(SC) B. Modelos idealizados de la serie **AZrTPh** en vista lateral y superior.

Los modelos son perfectamente compatibles con las distancias interlaminares obtenidas experimentalmente y con la disposición vertical de las moléculas orgánicas como consecuencia de la estructura de la fase  $\alpha$ -ZrP.<sup>14</sup> Existe espacio suficiente para disponer el número de restos orgánicos contenidos en las fórmulas moleculares de la Tabla 16(SC), aunque la elevada anchura de las difracciones de rayos x sugiere que la disposición real de las moléculas orgánicas dista mucho de la regularidad con la que se han construido los modelos.

En la Figura 68(SC) se muestra, a modo de ejemplo, las isotermas BET de los materiales **AZrBPhOH70** y **AZrTPhOH65**. Las curvas, muy similares a las de los demás materiales, son de Tipo Ib con cierta participación de área externa. En la Tabla 17(SC) se resumen los valores numéricos obtenidos de los experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> realizados a los materiales analizados.

<sup>14</sup> <sup>a</sup>Wang, Z.; Heising, J.M.; Clearfield, A., **Sulfonated Microporous Organic-Inorganic Hybrids as Strong Bronsted Acids**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10375. <sup>b</sup>Stockhause, S.; Neumann, P.; Schrader, S.; Kant, M.; Brehmer, L., **Structural and optical properties of self-assembled multilayers based on organic zirconium bisphosphonates**, *Synt. Met.*, **2002**, 127, 295.



**Figura 68(SC).** Isothermas BET de los materiales **AZrBPhOH70** (azul) y **AZrTPhOH65** (rojo).

**Tabla 17(SC).** Área específica calculada de las isothermas BET

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)		
	Microporosa	Externa	Total
<b>AZrBPhOH70</b>	533.06 (93.8%)	35.02 (6.2%)	568.08
<b>AZrTPhOH65</b>	311.47 (73.7%)	111.36 (26.3%)	422.83
<b>AZrTPhH65</b>	244.02 (63.6%)	139.73 (36.4%)	383.75
<b>AZrTPhMe65</b>	325.44 (79.2%)	85.66 (20.8%)	411.10

Lo primero que salta a la vista es el aumento de área superficial que se ha producido con la isomerización  $\gamma \rightarrow \alpha$  ya que las áreas de los materiales de partida (Tabla 7(SC)) son muy inferiores. En la Figura 69(SC) se muestra gráficamente la distribución de tamaño de poro de estos sólidos, utilizando el modelo de Tarazona, en el que se consideran los poros con forma cilíndrica y que, de acuerdo con las estructuras simuladas, es la aproximación que más se ajusta a nuestros compuestos.

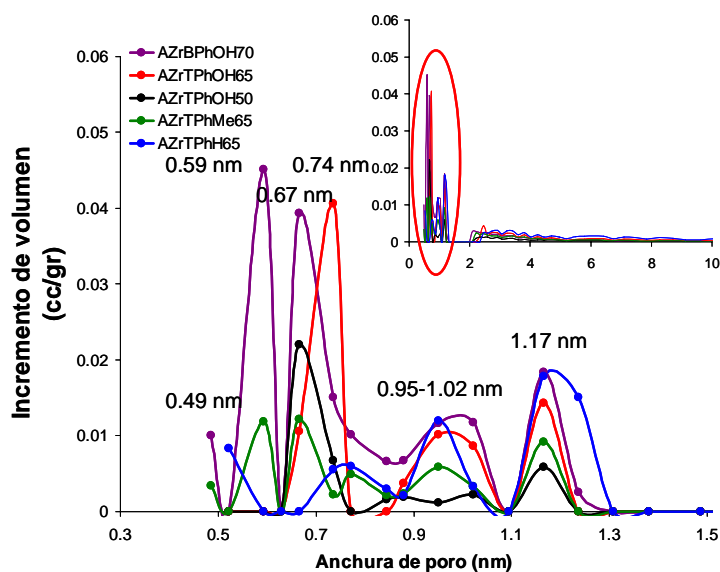
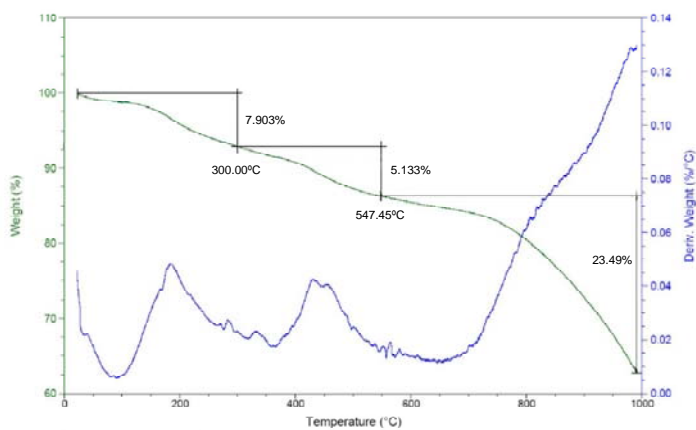


Figura 69(SC). Distribución de poro en los materiales de tipo  $\alpha$ -ZrP

Estos datos nos indican que la mayor parte de la porosidad de las muestras se encuentra por debajo de la zona del mesoporo, reuniéndose con mayor intensidad tres diámetros de poro diferentes a 0.5 nm, 0.6 nm y 0.7 nm, considerados como ultramicroporos ( $\leq 0.7$  nm). Todos estos valores se encuentran dentro del rango esperado teóricamente, ya que los modelos nos indican que la distancia útil entre las capas es de 0.5 y 1.0 nm aproximadamente dependiendo de que el material sea derivado de bifenilo o terfenilo, respectivamente.

El comportamiento de los materiales **AZrTPhH65** y **AZrTPhMe65** merece un comentario especial. En la Figura 69(SC) puede verse que en ambos casos la distribución de poro es mucho menos uniforme porque se extiende más o menos de forma continua entre 0.6 y 1.2 nm (líneas verde y azul). Por el contrario, el material **AZrTPhOH65**, de la misma familia, presenta una distribución de poro mucho más uniforme, en torno a 0.74 nm (línea roja). Como se ha mencionado en la caracterización de estos materiales, la única diferencia que existe entre ellos y el material **AZrTPhOH65** es que en el “techo y suelo” de los poros existe un átomo de hidrógeno (**AZrTPhH65**) o un grupo metilo (**AZrTPhMe65**) en vez de un grupo OH (**AZrTPhOH65**). Estos cambios deben afectar a la polaridad de los poros y a su capacidad de interaccionar con las moléculas de nitrógeno. Por tanto, pensamos que las diferencias de distribución de la porosidad se deben más bien a la distinta interacción del  $N_2$  que a cambios sustanciales en la estructura porosa.

Hemos elegido al material **AZrTPhOH65** como ejemplo para mostrar una curva de TGA (Figura 70(SC)). Las pérdidas en el intervalo 150-900°C son menores que las calculadas teóricamente (Tabla 16(SC)).

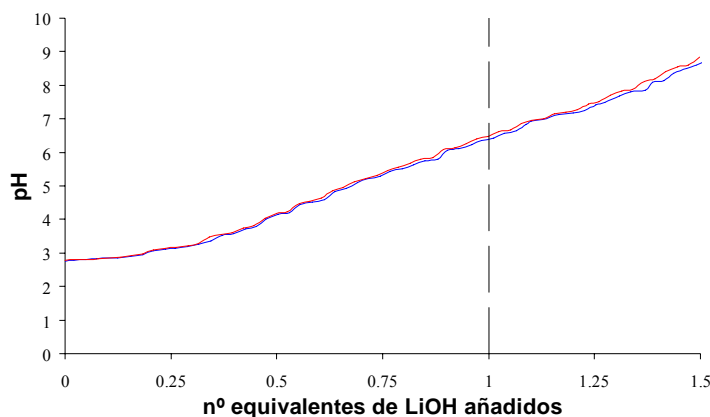


**Figura 70(SC).** Curva del análisis termogravimétrico del material **AZrTPhOH65**.

### INTERCALACIÓN DE IONES LITIO A LAS ESTRUCTURAS ÁCIDAS DE $\gamma$ -ZRP Y $\alpha$ -ZRP

El Litio es un catión muy polarizante y, como pudimos ver en la Introducción, existen algunos estudios de carácter teórico, junto con otros experimentales, que sugieren que la incorporación de este metal podría suponer una mejora en la fisisorción de  $H_2$  en nuestros sistemas. Así procedimos a la valoración ácido-base de los materiales denominados **AZrBPhOH70** y **AZrTPhOH65**, para intercambiar sus protones ácidos y con ello obtener los productos **AZrTPhOLi65** y **AZrBPhOLi70**.

Estos productos se suspendieron sobre una disolución 0.1 M de LiCl y se valoraron con ayuda de un titroprocesador mediante la adición lenta ( $\sim 6$  horas) de una disolución 0.1 M de LiOH hasta pH 9 (Figura 71(SC)). Los productos se lavaron posteriormente dos veces con 20 ml  $H_2O$  MillyQ, para retirar los iones que no se encontraran directamente enlazados en la superficie interna del material.



**Figura 71(SC).** Valoración con LiOH (0.1M) sobre un fondo de LiCl (0.1M) para la obtención de los materiales **AZrBPhOLi70** (azul) y **AZrTPhOLi65** (rojo)

En la Figura 71(SC) se presenta la curva de valoración de los materiales **AZrBPhOH70** y **AZrTPhOH65** con el hidróxido de litio. Esta se ha llevado a cabo hasta alcanzar pH 9, lo que ha ocurrido en ambos casos cuando se han añadido aproximadamente 1.5 equivalentes de base frente a los protones ácidos presentes originariamente en el material.

De un modo semejante se llevaron a cabo las valoraciones de algunos de los materiales de las series **GZrBPh**, **GZrTPh**, **GZrBPht** y **GZrTPhDt**, cuyos datos de caracterización más relevantes se recogen



en la Tabla 13 (SC). La determinación cuantitativa de la cantidad de Li incorporado a las estructuras se llevo a cabo mediante la digestión de las muestras en HF/HNO<sub>3</sub> y posterior análisis en un equipo ICP-MS en el servicio del SIdI (UAM). Los resultados obtenidos en esta técnica se presentan como una relación molar entre Litio y Zirconio.

**Tabla 17(SC).** Tabla resumen de las caracterizaciones tras la valoración con LiOH.

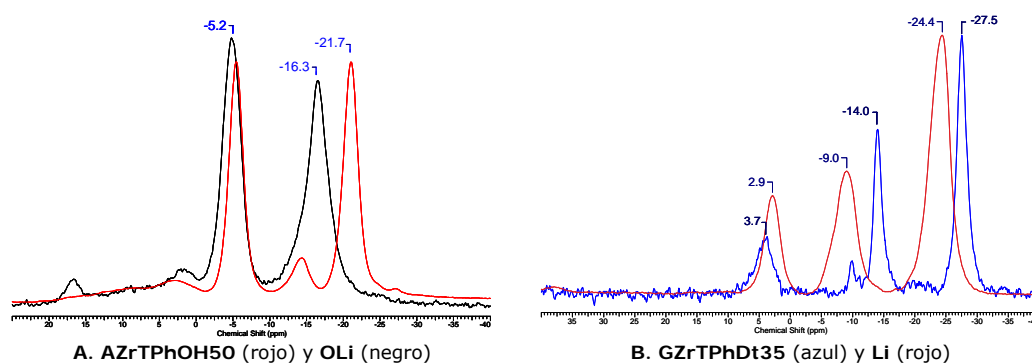
Material <sup>a</sup>	ICP-MS Li/Zr		Rayos x (nm)	"no CP" MAS- <sup>31</sup> P-NMR Integral <sup>c,d</sup>		Microanálisis			
	Obs.	Calc.		Li <sub>x</sub> PO <sub>4</sub>	ArPO <sub>3</sub> Li <sub>y</sub>	Exp.		Calc.	
						C%	H%	C%	H%
AZrBPhOLi70	0.44	0.60	1.40	100	230	23.7	2.9	23.7	2.9
AZrTPhOLi65	0.61	0.68	1.85	100	220	30.1	3.2	29.9	3.1
AZrTPhOLi50	0.87	0.94	2.14	50	50	26.3	2.8	26.3	3.0
GZrBPh40Li	1.30	1.65	1.70	60	40	10.9	2.3	10.9	2.3
GZrTPh40Li	2.07	1.86	2.39	50	50	14.3	2.7	14.3	2.8
GZrBPh35Li	1.52	1.66	1.91	65	35	7.6	2.2	7.6	2.1
GZrTPhDt35Li	1.58	1.66	2.62	70	30	11.9	2.0	11.9	1.8

<sup>a</sup> Los acrónimos corresponden a los materiales sin Li de las Tablas 4, 7 y 10(SC).

<sup>c</sup> En las fases gamma se no se ha indicado el valor de -24 ppm correspondiente al fosfato interno ya que se ha tomado su intensidad como referencia (100).

<sup>d</sup> **AZr**: x=1, y=0; **GZr**: x=2, y=1

La Figura 72 (SC) nos muestra, a modo de ejemplo, los espectros "no CP" MAS-<sup>31</sup>P-RMN de los materiales **AZrTPhOH50** y **GZrTPhDt35** de antes y después de la intercalación de iones Li<sup>+</sup>.



**Figura 72(SC).** Espectros de "no CP" MAS <sup>31</sup>P-RMN de los materiales indicados.

En estas imágenes podemos observar que la incorporación del catión a las estructuras tiene un efecto importante en los desplazamientos químicos de los espectros "no CP" MAS-<sup>31</sup>P-RMN. En el caso de las estructuras de α-ZrP (Figura 72(SC) A), el desplazamiento químico del fosfonato ha permanecido prácticamente inalterado, mientras que la señal asignable al grupo fosfato se ha movido aproximadamente 5 ppm hacia campos más altos. En el espectro de la Figura 72(SC) B se ve el efecto que ha producido la intercalación del ión alcalino sobre los desplazamientos químicos en los

materiales de estructura  $\gamma$ -ZrP. En el observamos que mientras el fosfonato apenas incrementa su desplazamiento químico en 1 ppm, el fosfato intercambiable se desplaza en torno a 5 hasta llegar a -9 ppm y el fosfato interno aparece a -24.4 ppm, cuando su desplazamiento en la fase  $\gamma$ -ZrP ácida era de -27.5 ppm. De este modo, seguir la intercalación de  $\text{Li}^+$  en estructuras de ZrP resulta muy sencillo, a través del uso de espectros “no CP” MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN.

La Figura 73(SC) presenta los difractogramas comparativos de los materiales **AZrBPhOH70** y **GZrTPh40**, utilizados a modo de ejemplo.

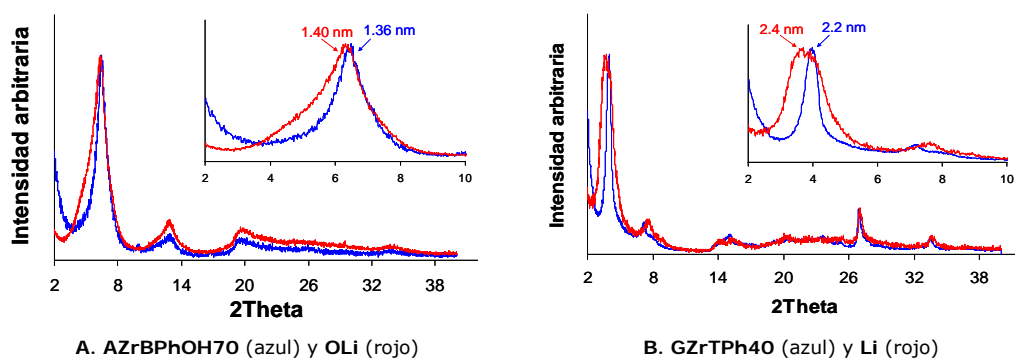


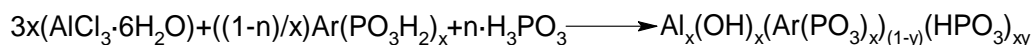
Figura 73(SC). Difractogramas de rayos x de policristal de los materiales indicados

El único efecto significativo sobre las difracciones de rayos X que ha tenido lugar en estas transformaciones ha sido la observación de un incremento en la anchura de los picos, ya que las distancias interlaminares registradas (a ángulos  $2\theta$  bajos) se han mantenido prácticamente inalteradas, incrementando hasta 0.2 nm en el mayor de los casos (**GZrTPh40**→**GZrTPh40Li**).

## SÍNTESIS DE SÓLIDOS MICROPOROSOS DERIVADOS DE ALUMINO FOSFONATO

La preparación de estos materiales se ha llevado a cabo en el laboratorio del Prof. Abraham Clearfield de la Universidad de Agricultura y Mecánica de Texas en College Station (EEUU), durante dos períodos de estancias breves permitidos durante el disfrute de la beca de FPU.

Mientras que los compuestos derivados de  $\gamma$ -ZrP pueden sintetizarse por pasos partiendo de la estructura inorgánica y posterior incorporación del compuesto orgánico, los derivados de aluminio precisan de un método directo de elaboración. Por tanto, se sigue el procedimiento descrito en el Esquema 4(SC), que se lleva a cabo mediante la reacción de tricloruro de aluminio hexahidratado con los derivados fosforados de interés, en una proporción Al/P de 3:1. Como ya se explicó en los Objetivos, las funciones de fósforo utilizadas son los ácidos fosfónicos y el ácido fosforoso.



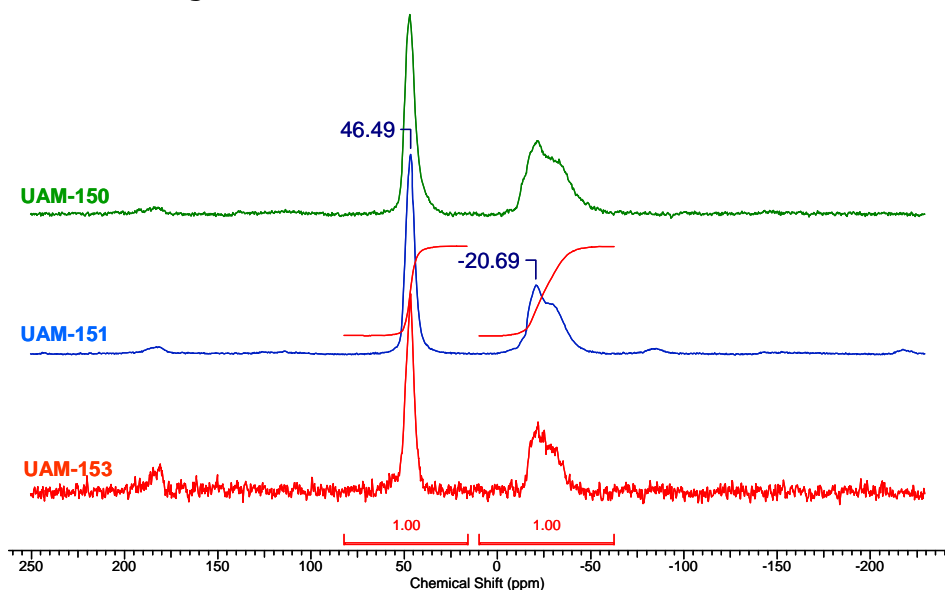
**Esquema 4(SC).** Síntesis general de los derivados hidroxifosfonato/fosfito de aluminio

La reacción del Esquema 4(SC) se efectúa por vía hidrotermal en un autoclave a 185°C, durante 7 días, siguiendo un procedimiento casi idéntico al descrito para la preparación del material laminar **VI** descrito en la bibliografía (ver Introducción).

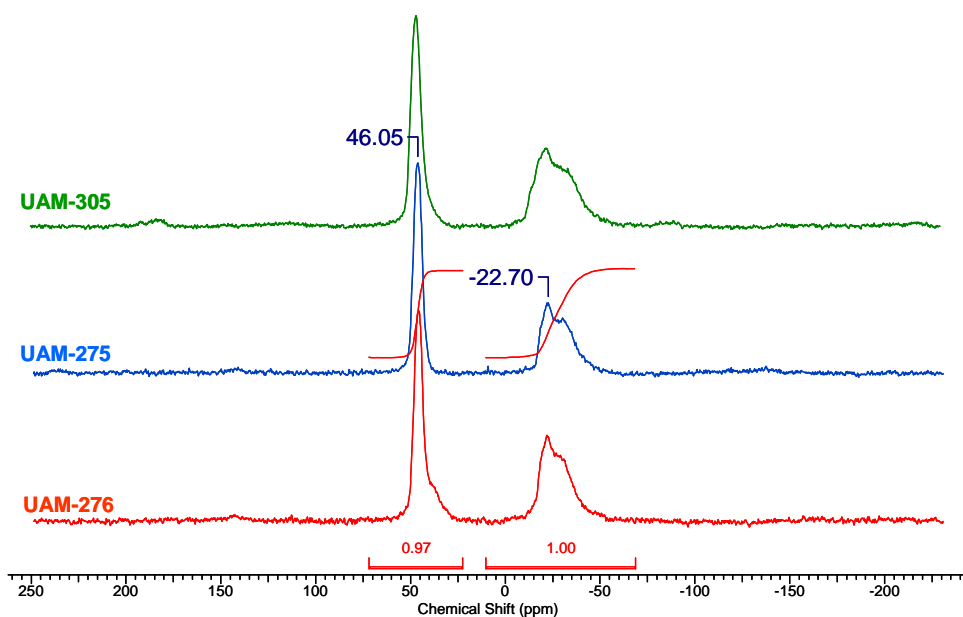
A modo de ejemplo describiremos las caracterizaciones de los materiales **UAM-150**, **UAM-151** y **UAM-153** por un lado (obtenidos a partir de la reacción con el ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico) y **UAM-305**, **275** y **276** por otro (partiendo del ácido 4,4''-p-terfenilbisfosfónico). Así, en los materiales **UAM-151** y **275** se ha sustituido de manera parcial el ácido bisfosfónico por ácido fosforoso en relación  $\text{ArPO}_3\text{H}_2:\text{H}_3\text{PO}_3$  de 1:1 ( $n=0.5$  y  $x=2$  en el Esquema 4(SC)) y en los productos **UAM-153** y **276** en relación 1:3 ( $n=0.75$  y  $x=2$  en el Esquema 4(SC)).

Como se mencionó en los objetivos, el concurso del ácido fosforoso en la síntesis directa de los cristales (Esquema 4(SC)) limitará la incorporación de cadenas orgánicas, dando lugar presumiblemente a materiales que, manteniendo su estructura primaria, posean una mayor distancia entre los pilares orgánicos. Así, el tamaño de los poros será mayor, aumentando la superficie

específica y, por tanto, la posibilidad de mejorar su capacidad para almacenar hidrógeno.



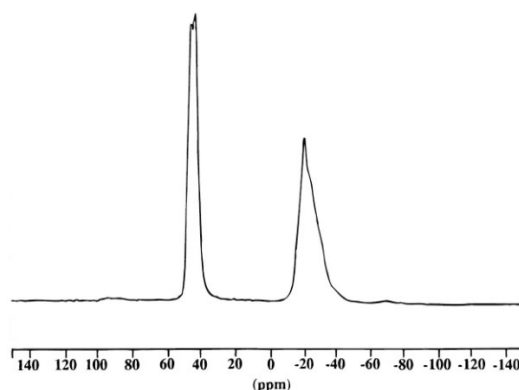
**Figura 74(SC) A.** Espectros de “no CP” MAS  $^{27}\text{Al}$ -RMN de los materiales denominados UAM-150 (verde), 151 (azul) y 153 (rojo)



**Figura 74(SC) B.** Espectros de “no CP” MAS  $^{27}\text{Al}$ -RMN de los materiales denominados UAM-305 (verde), 275 (azul) y 276 (rojo)

En la Figura 74(SC) se muestran los espectros “no CP” MAS  $^{27}\text{Al}$ -RMN, de los seis materiales en estudio. En ellos pueden verse dos señales claramente diferenciadas, a 46 ppm y a -21 ppm, que sugieren la presencia de dos tipos de aluminios con diferentes coordinaciones

tetraédrica y octaédrica, respectivamente.<sup>15,16,17</sup> La relación de las señales es aproximadamente 1:1, por lo que parecemos tener la misma cantidad de aluminios tetraédricos que octaédricos. Este resultado no concuerda con la estructura laminar perseguida porque en ella sólo existen átomos de metal en coordinación octaédrica. En la Figura 75(SC) se ha representado el espectro "no CP" MAS  $^{27}\text{Al}$ -RMN de la estructura  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  encontrado en la bibliografía (material I de la Tabla 3(I)),<sup>13</sup> en el que pueden verse las mismas señales, con una intensidad relativa de ambas equivalente. Así que, desde el punto de vista de las señales de  $^{27}\text{Al}$ -RMN, los materiales preparados por nosotros a partir del 4,4'-bifenilbisfosfonato y del 4,4'-*p*-terfenilbisfosfonato parecen asemejarse al fenilfosfonato  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



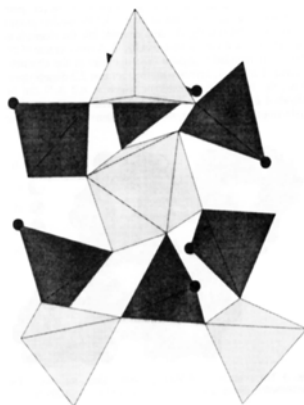
**Figura 75(SC).** Espectro de "no CP" MAS  $^{27}\text{Al}$ -RMN del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Desgraciadamente, ya se mencionó anteriormente en la Introducción que la estructura de este fenilfosfonato de aluminio no está descrita con detalle en la bibliografía, si bien existe una estructura de fórmula molecular equivalente con metilfosfonato  $[\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  que se sabe está constituida por canales unidimensionales (Figura 18(I)), en los que los grupos metilo se dirigen hacia el interior. Sin embargo, esta estructura requiere de un número triple de metales en coordinación tetraédrica que octaédrica (Figura 76(SC)), lo que no concuerda con los espectros MAS  $^{27}\text{Al}$ -RMN de las Figuras 74 y 75(SC). Esto indica que tanto la estructura de  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de la bibliografía como la de nuestros **UAMs** no pueden ser idénticas a la del compuesto homólogo de metilfosfonato.

<sup>15</sup> Cabezas, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Poojary D. M.; Clearfield, A.; Sanz, J., **Aluminum Phenylphosphonates: A Fertile Family of Compounds**, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4168.

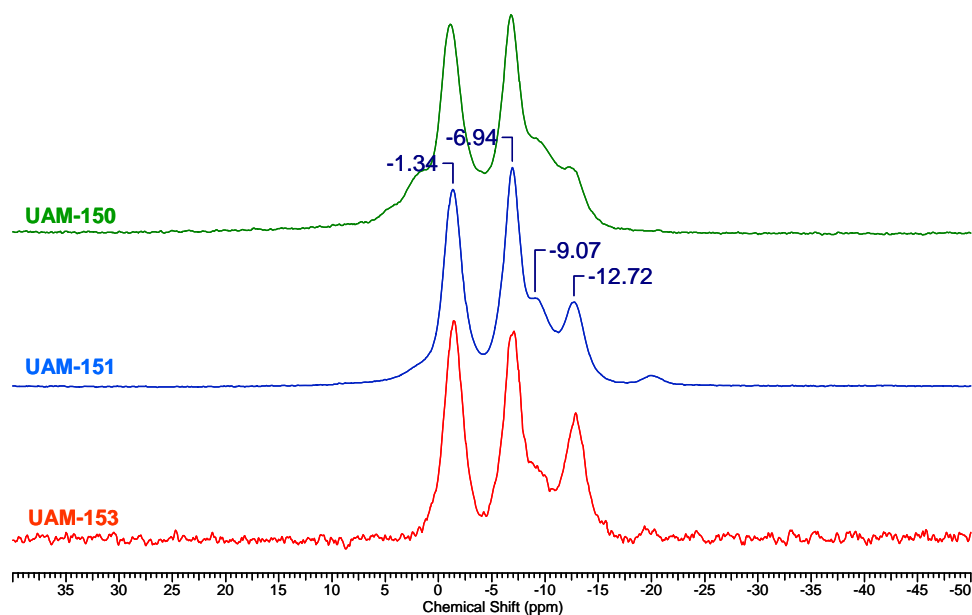
<sup>16</sup> Maeda, K.; Akimoto, J.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F., **AlMepO-β: A novel open-framework aluminum methylphosphonate with organo-lined unidimensional channels**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1199.

<sup>17</sup> Maeda, K.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F., **Synthesis of the first microporous aluminium phosphonate with organic groups covalently bonded to the skeleton**, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2335.

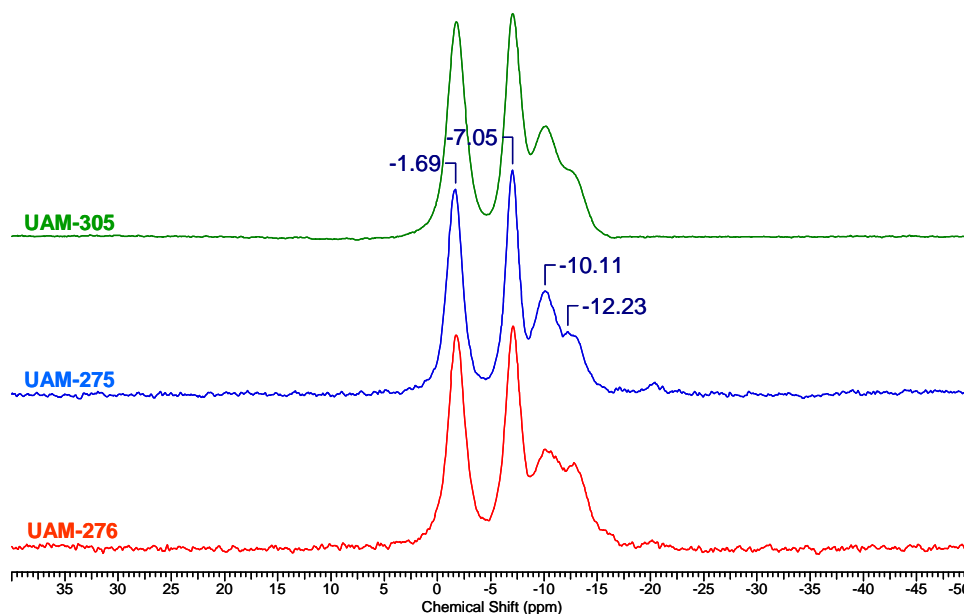


**Figura 76(SC).** Imagen del  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tomada de la bibliografía (tetraedros oscuros: grupos fosfonato; figura claras: aluminios octaédricos y tetraédricos).

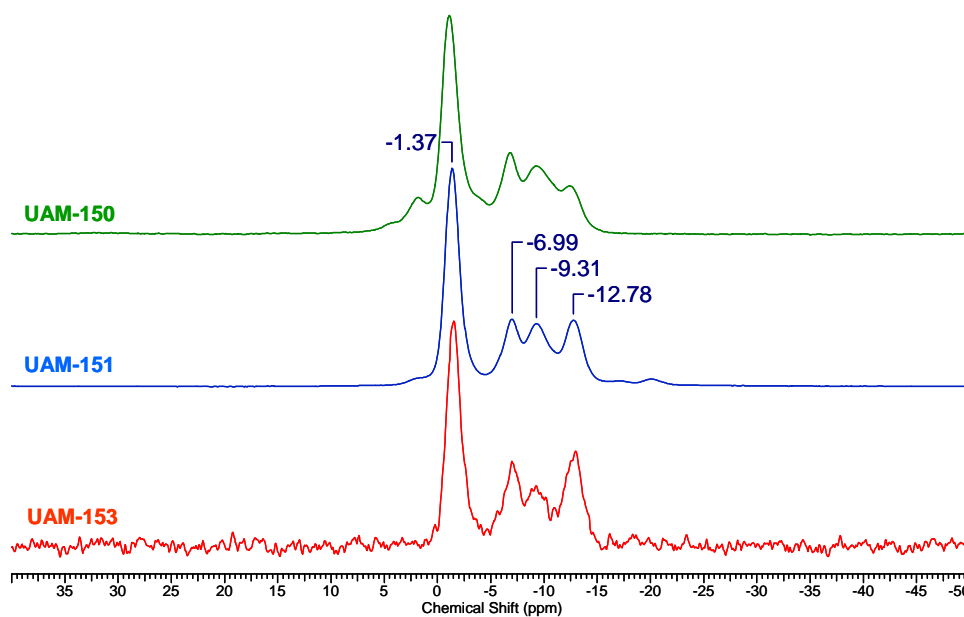
La semejanza entre los materiales **UAM-150, 151, 153, 305, 275 y 276** con  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  también se constata al comparar los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN (Figuras 77 y 78(SC)) y de difracción de rayos x de polvo (Figura 80(SC)).



**Figura 77(SC) A.** Espectros de "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales denominados **UAM-150** (verde), **151** (azul) y **153** (rojo)



**Figura 77(SC) B.** Espectros de "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales denominados **UAM-305** (verde), **275** (azul) y **276** (rojo)



**Figura 78(SC) A.** Espectros de CP-MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales denominados **UAM-150** (verde), **151** (azul) y **153** (rojo)

En los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN (Figura 77(SC)) se observan cuatro señales a aproximadamente -1.5, -7.0, -9.5 y -12.5 ppm, divididas en dos grupos de intensidad relativa 3:1, lo que sugiere la presencia de cuatro tipos diferentes de fosfonatos en el cristal, agrupados en dos proporciones diferentes. Esto es semejante a lo

observado para el fenilfosfonato (Figura 79(SC)). En ningún caso se observan restos de ácido fosfónico libre, cuyo desplazamiento químico es próximo a 20 ppm.

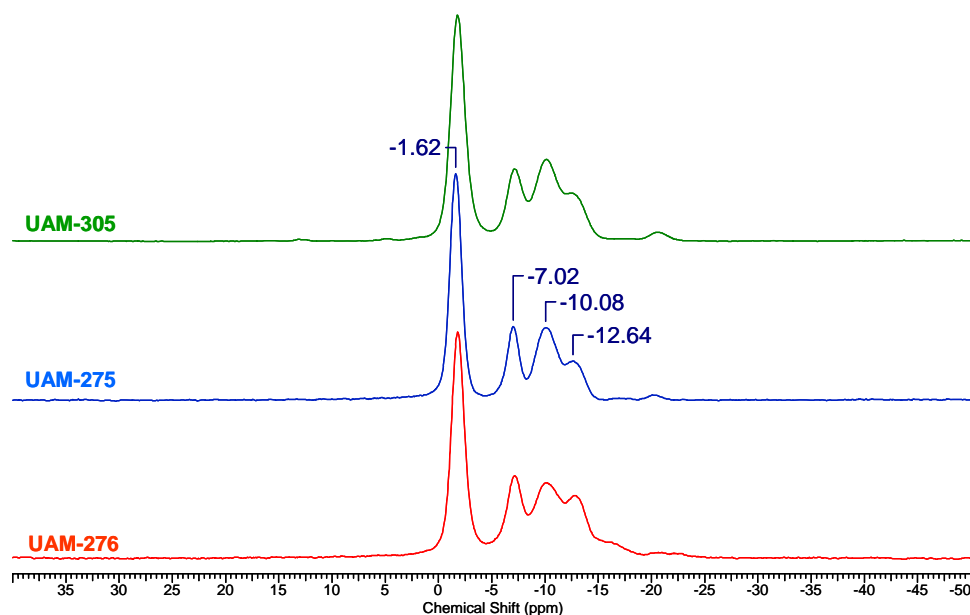


Figura 78(SC) B. Espectros de CP-MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales denominados **UAM-305** (verde), **275** (azul) y **276** (rojo)

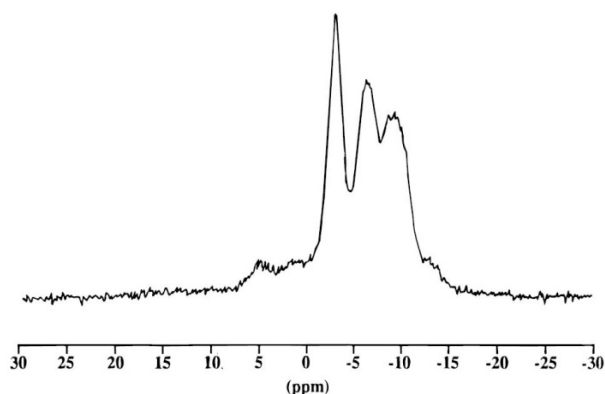


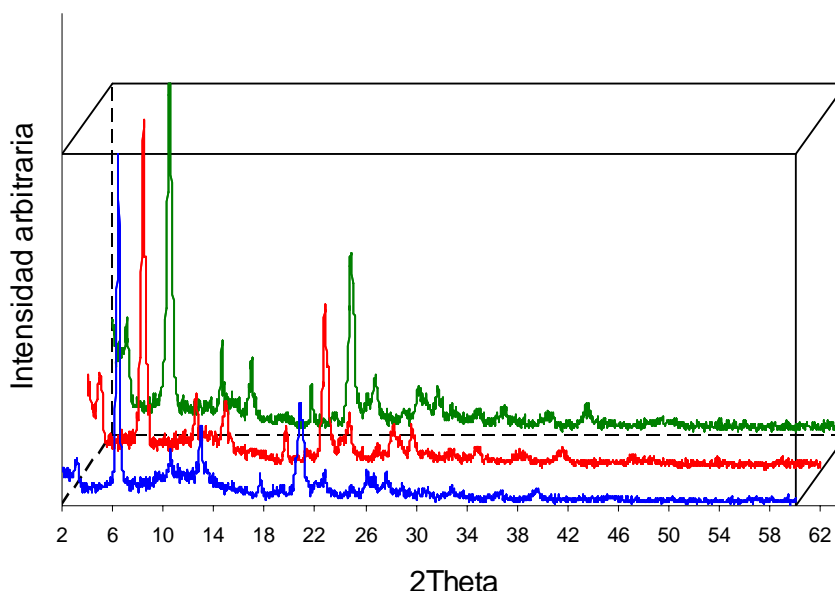
Figura 79(SC). Espectro de MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Al comparar los seis espectros mostrados en las Figura 77(SC) A y B observamos que la principal diferencia está en el incremento y disminución progresivos, respectivamente, en la intensidad de las señales a -12.5 y -9.5 ppm, al ir desde el **UAM-150** al **153** y desde el **UAM-305** al **276**, que se han preparado en presencia de una proporción creciente de ácido fosforoso. Como el fosfito suele aparecer



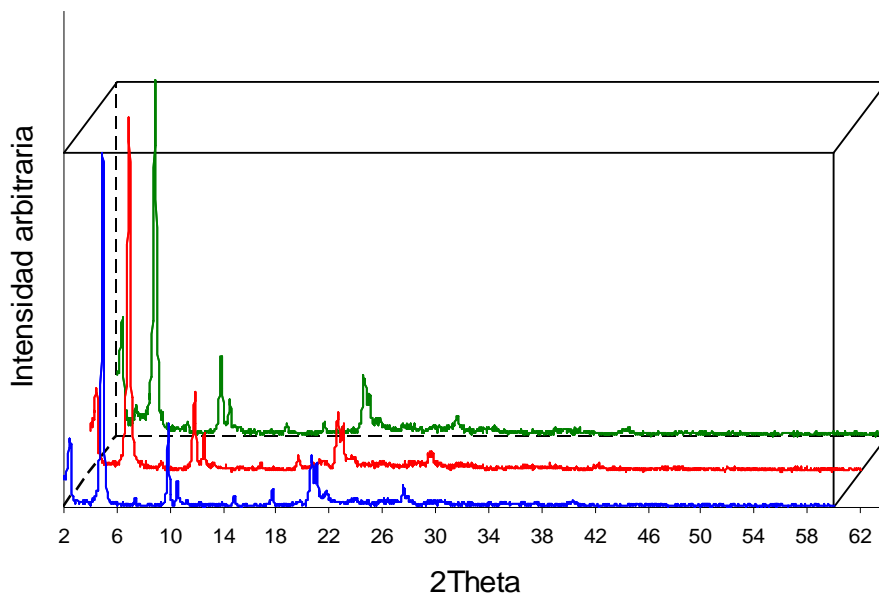
a desplazamientos químicos inferiores a los de los fosfonatos, estas variaciones reflejan sin duda la incorporación parcial de fosfito en la estructura, perseguida en nuestros objetivos.<sup>18</sup>

La Figura 78(SC) nos muestra los espectros CP-MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN de los materiales en estudio, donde la transferencia de polarización hace que los fósforos aumenten diferencialmente en intensidad en función de su proximidad a los protones existentes en el cristal. En ellos pueden verse que las señales a -1.5, -9.5 y -12.5 ppm crecen en intensidad, comparando con los espectros "no CP" MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN (Figura 77(SC)), entre cuatro y seis veces, respecto de la señal de -7.0 ppm, lo que sugiere que tres de los cuatro tipos de fósforo se encuentran más cercanos a hidrógenos en la estructura. Comparando los espectros de la Figuras 78(SC) puede verse que la señal a -12.5 ppm crece en intensidad desde **UAM-150** a **153** y desde **UAM-305** a **276**, lo que está de acuerdo una vez más con la buscada incorporación creciente de fosfito.



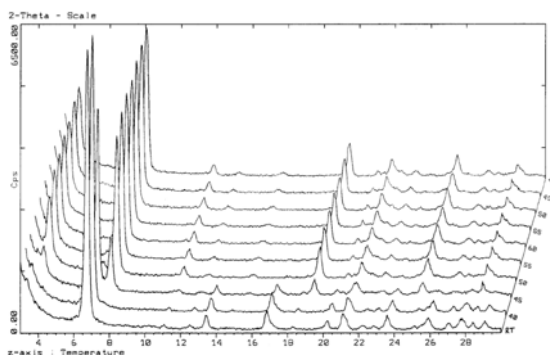
**Figura 80(SC) A.** Difractograma de Rayos X comparativo de los materiales denominados **UAM-150** (azul), **151** (rojo) y **153** (verde)

<sup>18</sup> Hix, G. B.; Carter, V. J.; Wragg, D. S.; Morris, R. E.; Wright, P. A., **The synthesis and modification of aluminium phosphates**, *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 179.



**Figura 80(SC)** B. Difractograma de Rayos X comparativo de los materiales denominados **UAM-305** (azul), **275** (rojo) y **276** (verde)

Las Figuras 80(SC) contiene los difractogramas de rayos x de polvo de los materiales indicados. Puede verse que son prácticamente idénticos entre sí, dentro de cada una de las series estudiadas, lo que sugiere que la presencia del ácido fosforoso, evidenciada en el estudio de  $^{31}\text{P}$ -RMN, no altera la estructura cristalina.

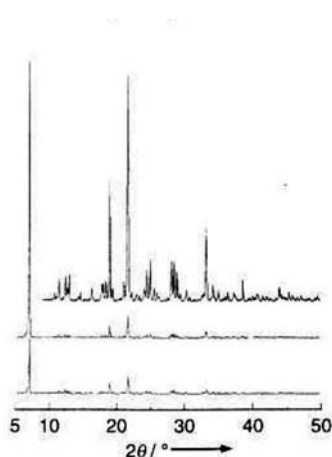


**Figura 81(SC)**. Difractograma de Rayos X comparativo del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a diferentes temperaturas

La comparación con los experimentos de difracción descritos en la bibliografía para el material derivado del ácido fenilfosfónico  $[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  en diversos grados de hidratación permite observar parecidos muy sustanciales, lo que sugiere de forma muy patente que la estructura cristalina de nuestros materiales **UAM** debe

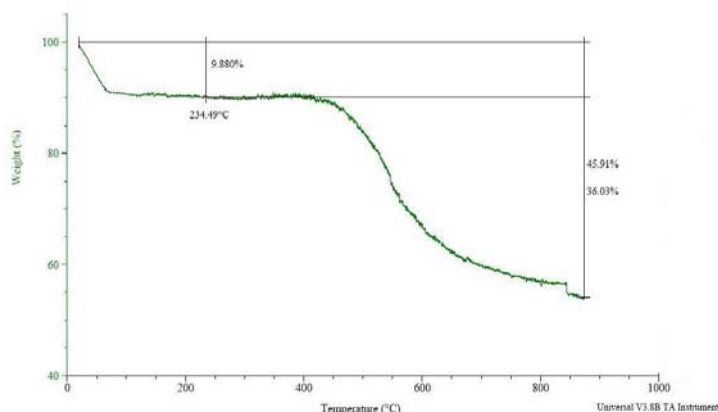
ser muy semejante a la de  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$ . Aunque con incertidumbres debidas a la anchura de las señales, los autores describen esta estructura como una red hexagonal con los parámetros indicados en la Figura.

La Figura 82(SC) contiene una reproducción del espectro de difracción de rayos x de polvo publicado para el compuesto  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Como se mencionó anteriormente en este caso la elevada cristalinidad permitió la resolución de la estructura (Figura 76(SC)). Las señales más intensas del espectro a aproximadamente 6, 19 y 21°, coinciden razonablemente bien con señales que aparecen en los espectros de los materiales **UAM-150**, **151** y **153** (Figura 80(SC) A) y las del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 81(SC)), lo que sugiere que estos últimos, a pesar del diferente contenido en átomos de metal tetraédricos y octaédricos en comparación de  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*vide supra*), pueden poseer una estructura microtubular al igual que el metilfosfonato de aluminio. Estas conclusiones pueden aplicarse también a los compuestos **UAM-305**, **275** y **276** dado que se observan las reflexiones de las mismas caras aunque éstas se dan a ángulos más bajos como consecuencia de que el ligando orgánico en este caso es el 4,4''-*p*-terfenilbisfosfonato, de mayor longitud, en lugar del 4,4'-bifenilbisfosfonato.



**Figura 82(SC).** Difractograma del  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$

En definitiva, todos los resultados analizados hasta ahora sugieren que la estructura de los materiales **UAM-150**, **151**, **153**, **305**, **275** y **276** es de tipo **I** ó **II** (Tabla 3(I)), en lugar de la de tipo **VI** que era la que en un principio perseguíamos.



**Figura 83(SC).** Ejemplo representativo de TGA (**UAM-150**)

El estudio del análisis termogravimétrico (TGA) del **UAM-150** (Figura 83(SC)) muestra dos pérdidas de peso, la primera desde 30 °C hasta 70 °C que corresponde a un 9.9 % del peso inicial de la muestra y la segunda se produce desde 400°C hasta 900°C y corresponde a un 36.0 %. Los TGA del resto de los materiales resultaron muy similares.

En la Tabla 18(SC) se resumen los resultados de termogravimetría (TGA; Figura 83(SC)) y análisis elemental de las seis muestras en estudio, junto con los valores calculados para estructuras de tipo **I** ó **VI**. Puede verse que el mejor acuerdo se obtiene para una estructura de tipo **I**. El mejor ajuste se obtiene cuando en las fórmulas moleculares se incluye una pequeña cantidad de moléculas de acetona, como se indica en la Tabla 18(SC).

Así, las composiciones propuestas para estos seis materiales son las siguientes:

- **UAM-150:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_{5.4}$
- **UAM-151:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.18}(\text{H}_2\text{O})_{5.3}$
- **UAM-153:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.63}(\text{HPO}_3)_{0.74}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.23}(\text{H}_2\text{O})_{4.9}$
- **UAM-305:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})_{6.35}$
- **UAM-275:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.78}(\text{HPO}_3)_{0.44}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.07}(\text{H}_2\text{O})_{6.7}$
- **UAM-276:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.64}(\text{HPO}_3)_{0.72}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.24}(\text{H}_2\text{O})_{7.3}$

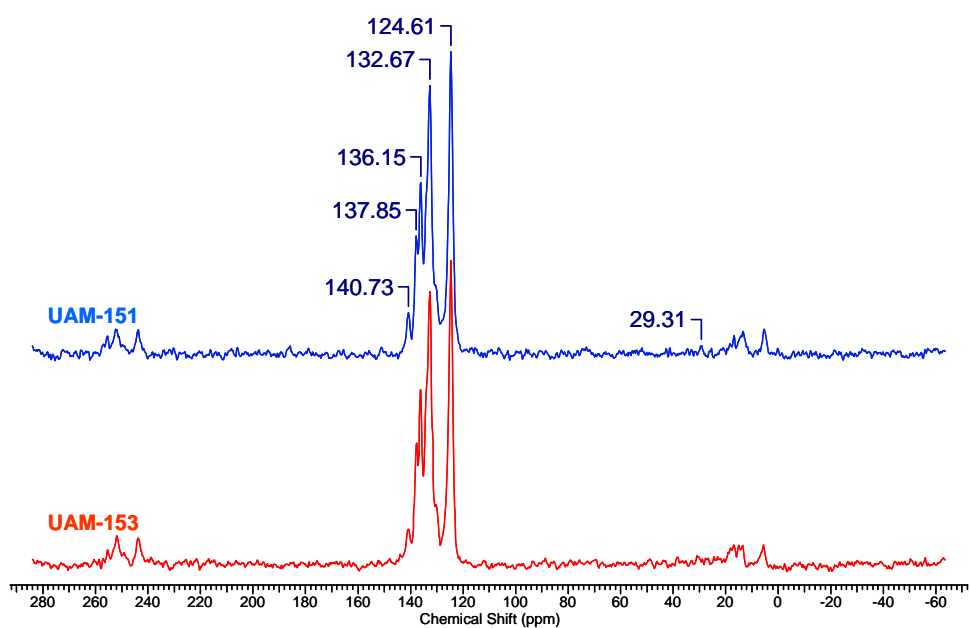
La Figura 81(SC) muestra los espectros CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN de los materiales **UAM-151**, **153**, **275** y **276**. En ellos no se aprecia la señal esperada para la acetona lo que puede poner en duda su presencia real que, en cualquier caso, no parece esencial para mantener la estructura cristalina.

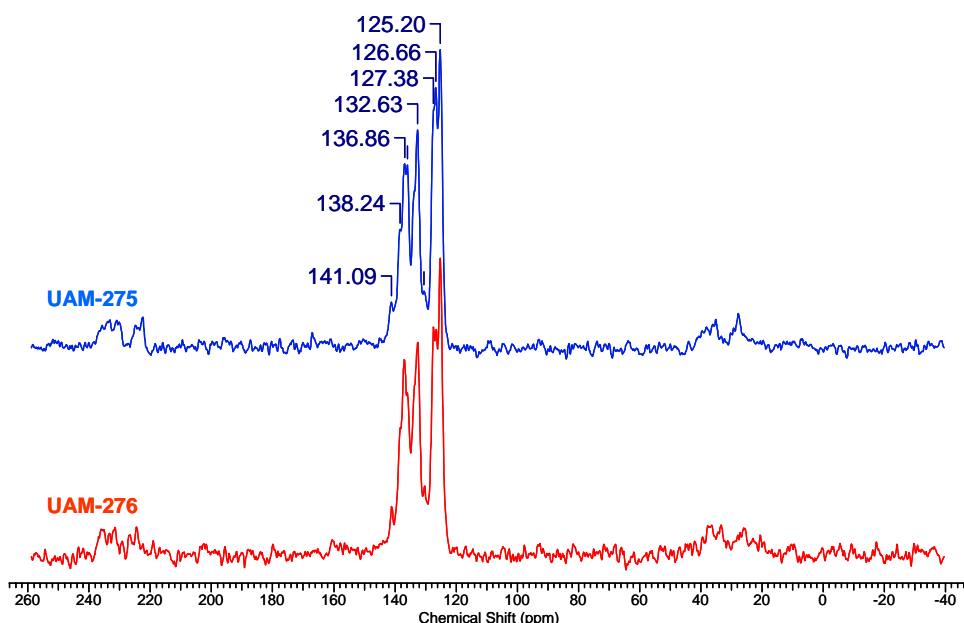
**Tabla 18(SC).** Resultados experimentales y calculados de análisis elemental y termogravimetría de los materiales en estudio

MATERIAL	Análisis Elemental (%)									
	Exp.			Calc. I <sup>a</sup>			Calc. VI <sup>b</sup>		Calc. final <sup>c</sup>	
	C	H	x	C	H	x	C	H	C	H
UAM-150	38.4	3.3	0.00	38.9	2.9	0.00	36.2	2.5	38.3	3.2
UAM-151	36.7	3.3	0.28	36.7	2.9	0.00	36.2	2.5	36.7	3.1
UAM-153	35.9	3.4	0.39	35.7	2.8	0.03	35.5	2.5	35.7	3.1
UAM-305	46.9	3.8	0.00	48.4	3.3	0.00	45.6	3.0	46.9	3.6
UAM-275	45.0	3.6	0.40	45.0	3.2	0.02	45.1	3.0	45.0	3.6
UAM-276	43.5	3.7	0.56	43.5	3.2	0.07	43.8	2.9	43.5	3.7

MATERIAL	Termogravimetría(TGA) (Perdida de peso %)							
	Exp.		Calc. I <sup>a</sup>		Calc. VI <sup>b</sup>		Calc. final <sup>c</sup>	
	$\Delta T1^d$	$\Delta T2^e$	$\Delta T1^d$	$\Delta T2^e$	$\Delta T1^d$	$\Delta T2^e$	$\Delta T1^d$	$\Delta T2^e$
<b>UAM-150</b>	9.9	36.0	6.5	36.8	4.5	38.7	9.5	35.6
<b>UAM-151</b>	9.5	34.2	6.7	34.3	4.5	38.7	9.5	33.9
<b>UAM-153</b>	9.4	32.0	6.9	33.3	4.6	38.0	9.4	32.5
<b>UAM-305</b>	7.5	45.4	5.4	47.6	3.8	48.5	8.3	46.1
<b>UAM-275</b>	9.1	43.7	5.8	43.8	3.8	48.1	9.3	43.7
<b>UAM-276</b>	xxx	xxx	6.0	42.1	3.9	46.8	10.9	41.7

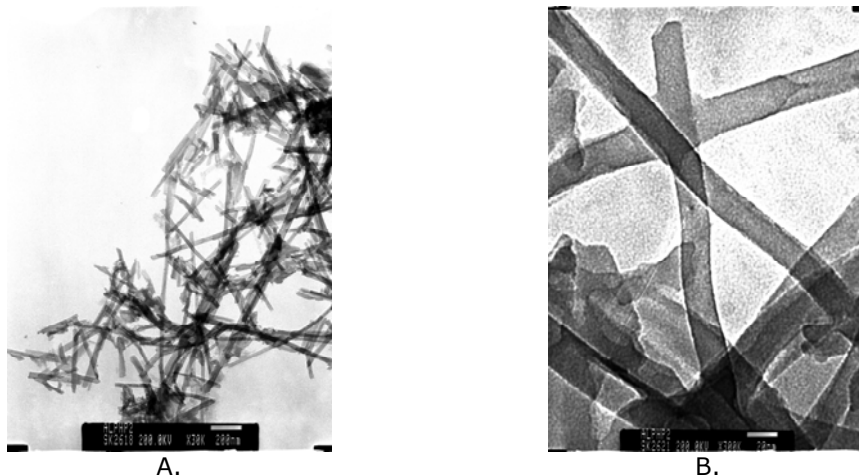
<sup>a</sup> Tipo I:  $Al_4(C_{12}H_8(PO_3)_2)_{(3-x)}(HPO_3)_{2x} \cdot 4H_2O$ . <sup>b</sup> Tipo VI:  $Al_2(OH)_2(C_{12}H_8(PO_3)_2)_{(1-x)}(HPO_3)_{2x}$ . <sup>c</sup> Tipo I calculada con acetona. <sup>d</sup>  $\Delta T1$ : 30-70 °C. <sup>e</sup>  $\Delta T1$ : 400-900 °C

**Figura 81(SC) A.** Espectros de CP-MAS  $^{13}C$ -RMN de los materiales denominados **UAM-151** (azul) y **153** (rojo)



**Figura 81(SC) B.** Espectros de CP-MAS  $^{13}\text{C}$ -RMN de los materiales denominados **UAM-275** (azul) y **276** (rojo)

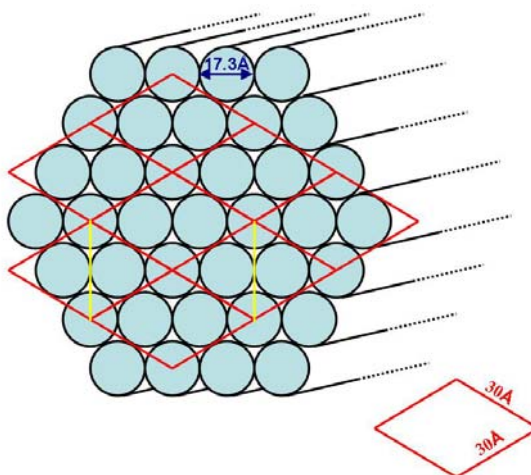
Por último, hemos intentado registrar imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los materiales en estudio pero desgraciadamente el haz de electrones descompuso las muestras *in situ*. La imagen TEM sólo pudo obtenerse del material  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$  preparado con nuestras propias manos.<sup>19</sup> La Figura 82(SC) muestra el resultado.



**Figura 82(SC).** TEM del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$ . Se muestran dos diferentes ampliaciones

<sup>19</sup> Los datos espectroscópicos del material sintetizado por nosotros son totalmente coincidentes con los descritos por el grupo de Bruque.

En las imágenes puede verse que las partículas son alargadas pero que conservan una anchura constante a lo largo de toda su estructura. Además, éstas presentan la misma opacidad en toda su superficie, lo que es indicativo de que la sustancia tiene una densidad electrónica uniforme en toda su estructura y excluye que se trate de nanotubos ya que el borde de éstos debería aparecer más opaco mientras que el centro al estar hueco sería más transparente.



**Figura 83(SC).** Modelo propuesto de la estructura  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$

La Figura 83(SC) muestra un modelo que podría explicar, en función de los resultados expuestos, la posible estructura del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$  y, por su analogía de los datos espectroscópicos, de los materiales que han sido sintetizados a partir de los bisfosfonatos del 4,4-bifenilo y del 4,4''-*p*-terfenilo. Tomando como medidas aproximadas de la celda unidad las descritas por el grupo de Bruque y considerando las medidas de la imagen TEM, los cristales visibles en el centro de la ampliación deben estar constituidos en su espesor por unas pocas celdas y en su longitud, sin embargo, por cientos de ellas.

En la Figura 84(SC) tenemos una relación comparativa de las isothermas BET entre estos productos, cuya diferencia reside, como hemos mencionado repetidamente, en la cantidad de  $\text{HPO}_3^{2-}$  incorporado a la estructura.

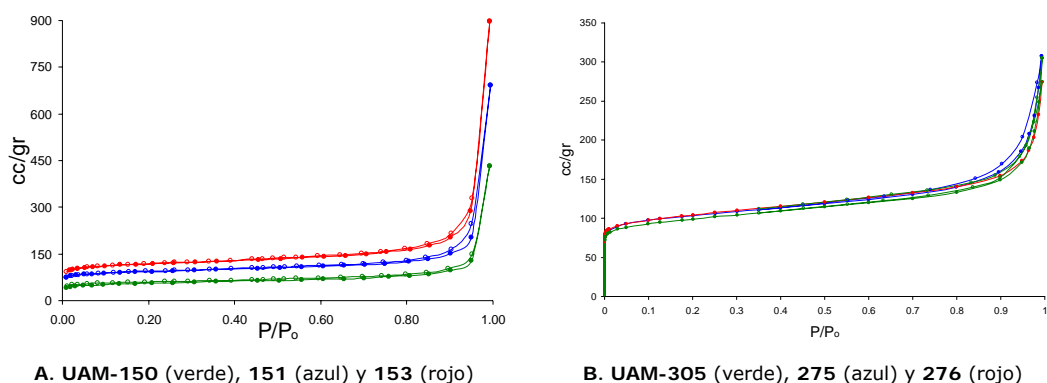


Figura 84(SC). Isothermas BET de los materiales indicados

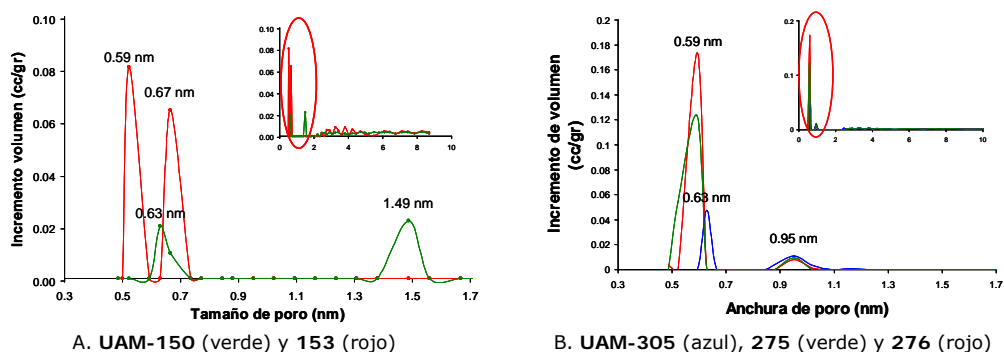
Todas las isothermas son de Tipo Ib, donde existe participación de área externa. Se observa que la porosidad aumenta desde **UAM-150** á **153**, es decir, a medida que el contenido en  $\text{HPO}_3^{2-}$  es mayor. En el caso de los derivados del 4,4''-*p*-terfenilbisfosfonato, la variación en la porosidad respecto del incremento del fosfito a la estructura ha sido prácticamente despreciable, aunque sí puede observarse un pequeño incremento en la proporción de área microporosa desde el **UAM-305** al **276**. La Tabla 15(SC) resume los resultados numéricos deducidos de las curvas.

Tabla 19(SC). Resultados de porosidad de los fosfonato/fosfito de aluminio con diferente proporción fosfonato/fosfito

Material	Área Superficial( $\text{m}^2/\text{g}$ )		
	microporosa	externa	total
<b>UAM-150</b>	96.0 (57%)	71.8 (43%)	167.8
<b>UAM-151</b>	187.3 (64%)	107.1 (36%)	294.4
<b>UAM-153</b>	211.4 (58%)	153.8 (42%)	365.2
<b>UAM-305</b>	246.2 (75%)	82.0 (25%)	328.2
<b>UAM-275</b>	254.5 (81%)	60.7 (19%)	315.2
<b>UAM-276</b>	277.1 (83%)	55.5 (17%)	332.6

La Figura 85(SC) nos muestra la distribución de poro según el modelo de Tarazona, que considera los poros como cilindros basándose en la teoría de densidad funcional. Debe recordarse que un compuesto se considera que es ultramicroporoso si sus poros son menores de 0.7 nm y microporoso cuando son menores de 2 nm.





**Figura 85(SC).** Distribución de tamaño de poro de los materiales indicados

En esta Figura, puede verse que existen dos tamaños de poro principalmente en la zona del microporo (1.5 nm) y ultramicroporo (0.6 nm). También puede observarse la presencia de un continuo de tamaños de poro superiores a 2 nm que sugieren la presencia de agregados entre los cristales, dejando cavidades de distinto tamaño donde pueden albergarse moléculas del gas de análisis.

Siguiendo este mismo planteamiento se han caracterizado todos los derivados de aluminio que han sido creados, ya que todos ellos han presentado los mismos patrones de resonancia en estado sólido y de cristalinidad, siendo también aplicables las estimaciones que han podido realizarse de los TGAs y de los microanálisis obtenidos en cada uno de ellos. De este modo se han caracterizado el resto de sustancias que han sido sintetizadas por este método, alcanzando los resultados que se resumen en la siguiente tabla.

**Tabla 20(SC).** Tabla resumen de los datos de caracterización de los derivados  $\text{Al}_{2x}[\text{R}(\text{PO}_3)_x]_3$  obtenidos

Material	$\text{Al}_{2x}(\text{H}_{2-x}[\text{C}_6\text{H}_4]_n[\text{PO}_3]_x)_{3-y}(\text{HPO}_3)_{2y}(\text{H}_2\text{O})_z(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0 \rightarrow 0.2}$				Rayos X (2θ)	Microanálisis			
						C%		H%	
	n	x	y	z		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
UAM-126	1	1	0	0.3	6.2, 11.2, 12.3	41.1	41.0	3.0	3.0
UAM-190	1	1	0	1.1	2.5, 4.9, 7.4, 9.8, 10.1, 14.7, 20.2, 21.1, 21.3, 27.3	39.8	39.9	2.8	3.2
UAM-116	2	1	0	0	2.6, 4.9, 7.3, 12.2	57.6	57.6	3.7	3.6
UAM-150	2	2	0	5.4	3.2, 6.5, 10.6, 12.9, 17.7, 20.8, 22.8, 26.1, 26.7, 27.7	38.4	38.3	3.3	3.2
UAM-151	2	2	0.21	5.3	3.2, 6.5, 10.7, 12.9, 17.7, 20.8, 22.7, 26.1, 27.8	36.7	36.7	3.3	3.1
UAM-153	2	2	0.37	4.9	3.2, 6.5, 10.6, 13.0, 17.7, 20.9, 22.8, 26.2, 27.7	35.9	35.7	3.4	3.1

Tabla 20(SC). Cont.

<b>UAM-168</b>	2	2	0.2	5.4	2.9, 6.4, 10.6, 13.0, 17.7, 20.8, 22.8, 26.2, 27.8	36.6	36.6	3.4	3.1
<b>UAM-169</b>	2	2	0.22	5.5	3.2, 6.5, 10.6, 13.0, 17.8, 20.8, 22.9, 26.2, 27.7	36.1	36.3	3.4	3.1
<b>UAM-170</b>	2	2	0.21	5.5	3.3, 6.5, 10.6, 13.0, 17.8, 20.9, 23.0, 26.1, 27.7	36.6	36.6	3.4	3.2
<b>UAM-171</b>	2	2	0.21	6.5	3.2, 6.5, 10.6, 13.0, 17.6, 20.8, 22.8, 26.2, 27.7	35.7	35.8	3.5	3.2
<b>UAM-172</b>	2	2	0.22	4.1	2.6, 4.9, 9.8, 10.5, 14.9, 17.7, 20.3, 21.1, 22.9, 24.9, 27.5, 29.8	47.2	47.3	3.5	3.6
<b>UAM-173</b>	2	2	0.21	4.0	2.4, 4.9, 9.8, 10.5, 14.8, 17.6, 20.7, 23.7, 27.7, 29.4	47.3	47.3	3.3	3.5
<b>UAM-174</b>	2	2	0.20	4.2	2.5, 4.9, 9.9, 10.5, 14.8, 17.7, 20.6, 27.7	47.4	47.3	3.6	3.6
<b>UAM-137</b>	3	1	0	2.8	2.6, 5.3	62.9	63.0	4.1	4.4
<b>UAM-149</b>	3	1	0	1.0	2.5, 5.2, 8.3	65.0	65.1	4.1	4.1
<b>UAM-188</b>	3	1	0.9	2.8	2.5, 4.9, 7.4, 9.8, 10.1, 14.7, 20.2, 21.1, 21.3, 27.3	55.0	55.1	3.9	4.1
<b>UAM-175</b>	3	2	0.21	4.0	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2	47.3	47.4	3.5	3.6
<b>UAM-179</b>	3	2	0.21	4.1	2.5, 4.9, 9.9, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.6, 29.7	47.4	47.4	3.6	3.6
<b>UAM-180</b>	3	2	0.22	6.1	3.1, 6.5, 10.6, 13.0, 17.8, 20.8, 22.8, 26.2, 27.7	35.9	35.9	3.5	3.2
<b>UAM-186</b>	3	2	0.35	4.2	2.4, 4.9, 9.8, 10.5, 14.8, 17.6, 20.6, 21.0, 21.8, 23.8	46.2	46.2	3.6	3.6
<b>UAM-275</b>	3	2	0.21	6.7	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2	45.0	45.0	3.6	3.6
<b>UAM-276</b>	3	2	0.36	7.0	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2	43.5	43.5	3.7	3.6
<b>UAM-305</b>	3	2	0	6.35	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2	46.9	46.9	3.8	3.6

## ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

### ***FISISORCIÓN DE HIDRÓGENO***



**FISISORCIÓN DE HIDRÓGENO. CONSIDERACIONES GENERALES**

Para facilitar la discusión de la fisisorción de hidrógeno hemos organizado los resultados como se indica en la Tablas 1(F).

La primera columna se refiere a la distancia interlaminar, deducida a partir de los espectros de difracción de rayos x de polvo.

La columna siguiente se refiere al resultado de la medida del área específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (ver Parte Experimental).

Las columnas relativas al volumen se han calculado a partir de los modelos de las Tablas, construidos a partir de la estructura de la fases  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP de la bibliografía, utilizando un fragmento de lámina que contiene 60 átomos de Zr y los correspondientes grupos fosfato (ver la Parte Experimental). La superficie total de esta porción de átomos ocupa aproximadamente 15.4 y 10.0 nm<sup>2</sup> para las fases  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP, respectivamente, que multiplicada por la distancia interlaminar experimental, rinde el volumen total que se especifica en la columna correspondiente. Utilizando el peso molecular, el número de Avogadro y el volumen calculado se puede obtener un valor estimado de la densidad de los materiales.

Haciendo uso del programa Hyperchem y de su rutina QSAR de cálculo de volumen molecular (ver Parte Experimental), se puede estimar el volumen ocupado por los átomos encerrados en el volumen total calculado en la primera columna. La diferencia entre ambos valores será el espacio ideal accesible entre las láminas, según el modelo molecular debajo del título de la Tabla correspondiente.

La columna cuyo encabezado indica "800 Torr" muestra, en primer lugar, el % en peso de hidrógeno fisisorbido a esa presión, medido a partir de la isoterma correspondiente recogida a 77K en el equipo ASAP2020 (ver la Parte Experimental). En segundo lugar se presenta la fisisorción de hidrógeno a 800 Torr expresada en moléculas de hidrógeno, bien relativo a la fórmula molecular del fragmento utilizado para los cálculos volumétricos ( $H_2/FM_{60}$ ), o por volumen ( $H_2/nm^3$ ).

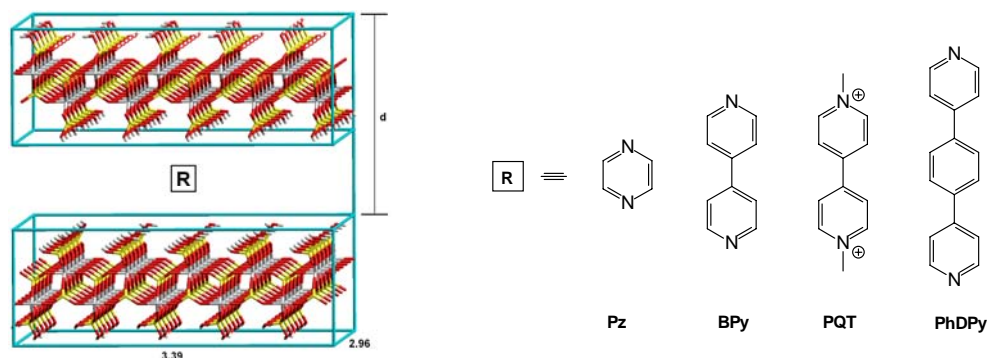
Las columnas encabezadas por el término "15 Torr" se refieren a los datos obtenidos en los primeros 15 Torr de la curva de fisisorción. La primera columna indica el % en peso de  $H_2$  por Torr fisisorbido a esa presión, la segunda, el número de moléculas fisisorbidas en el

modelo FM<sub>60</sub> utilizado en la Tabla y la tercera, una estimación de la energía de interacción de las primeras moléculas de hidrógeno con el material, obtenida por comparación con datos de la bibliografía (ver la Parte Experimental).

En la porción última de la curva, entre "500-800 Torr", hemos calculado la pendiente de la isoterma de fisisorción (en % en peso por Torr), con el fin de estimar una posible presión de saturación de fisisorción de hidrógeno. Hemos considerado como saturación el momento en el que se alcanzaría la densidad del hidrógeno líquido en el volumen accesible del material. Así, en la columna "saturación" se indica la presión de saturación estimada de la manera indicada, así como el número de moléculas que quedarían fisisorbidas a la presión de saturación. La última columna nos indica la densidad de hidrógeno que se alcanzaría en el punto de saturación estimado, considerando el volumen total del material.

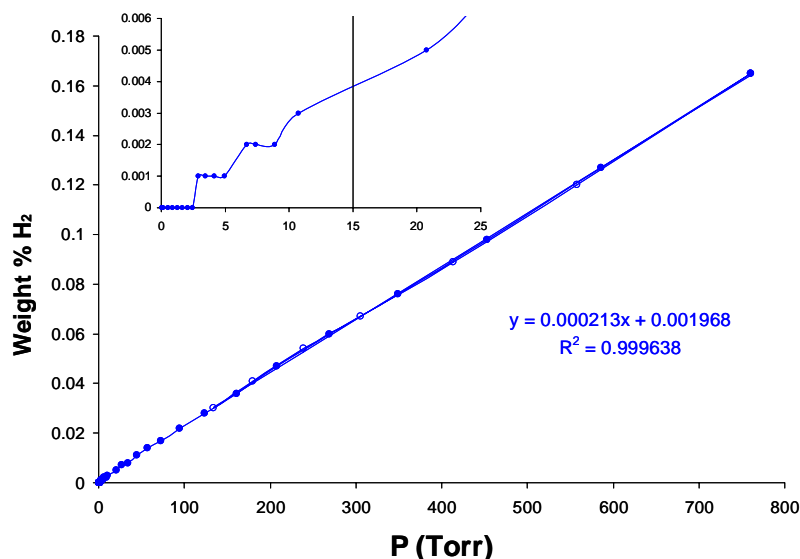
### **COMPUESTOS DE ZIRCONIO. MATERIALES DE INTERCALACIÓN**

Como se vio en la introducción, los protones de los fosfatos ácidos de la superficie de las láminas pueden intercambiarse por cationes orgánicos mediante una sencilla reacción ácido-base en condiciones muy suaves (ver la Parte Experimental). Haciendo uso de esta propiedad pensamos que podría merecer la pena probar si los materiales indicados en la Tabla 1(F), cuya síntesis es muy fácil (ver Síntesis y Caracterización), serían capaces de comportarse como reservorios de hidrógeno. Si la reacción de intercalación se lleva a cabo con cantidades limitadas de las aminas aromáticas, no todos los fosfatos reaccionarían y se crearían huecos en la estructura que darían lugar a un material de cierta porosidad en el rango de los micro o ultramicroporos. Por otra parte, las aminas aromáticas tienen una estructura "tipo grafeno" y la protonación de las mismas da lugar a puntos de especial polaridad en la estructura. Estas son tres de las cuatro condiciones que, en la introducción, comentamos parecían ser favorables para el almacenamiento de hidrógeno a partir del estudio de la bibliografía. Los resultados de la Tabla 1(F) están lejos de ser excelentes pero son alentadores, sobre todo porque, insistimos, la preparación de los materiales es muy sencilla, de bajo coste y fácilmente escalable a mucha mayor cantidad. En la Tabla se han incluido también los datos de fisisorción de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa y los materiales producto de la intercalación de aminas alifáticas simples como la butil y la hexilamina.

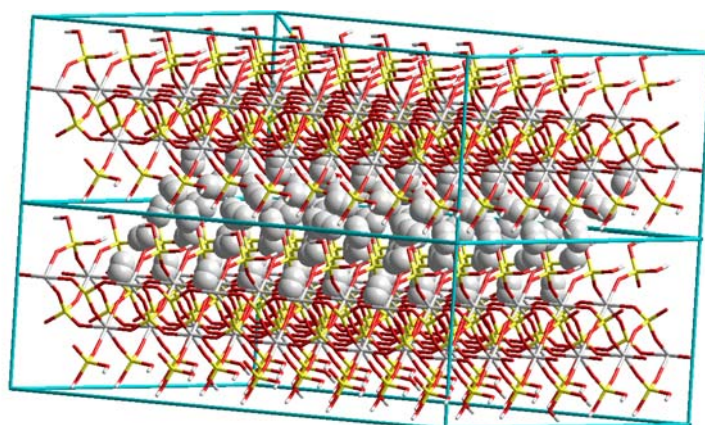
**Tabla 1 (F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales de **intercalación** indicados.

Material <sup>a</sup> (PM g/mol)	d <sup>b</sup>	Area BET <sup>c</sup> (%int.)	Volumen		800 Torr		15 Torr			500-800 Torr	Saturación	
			Total <sup>d</sup> (D)	Acces. <sup>a</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend. <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup>	ΔH <sub>fg</sub> <sup>h</sup>	Pendiente %H <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> ) <sup>i</sup>	P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>γ-ZrP</b> (283)	1.22	61 (85)	12.24 (2.30)	5.36 (43.8)	0.2	13.8 (1.1)	0.26	<1	<<1	0.2	8.31 (115)	31.1
<b>Butilamina</b> (356)	1.81	32 (79)	18.16 (1.88)	6.62 (36.5)	0.6	62 (3.4)	0.86	1	<1.2	0.8	2.30 (142)	25.9
<b>Hexilamina</b> (384)	2.06		20.67 (1.75)	7.77 (37.6)	0.3	34 (1.6)	0.46	1	<1.2	0.4	5.05 (166)	26.7
<b>GZrPz35</b> (296)	1.20		12.04 (2.45)	4.38 (36.3)	0.8	66 (5.5)	1.00	1	<1.2	1.0	1.89 (94)	25.8
<b>GZrPz45</b> (299)	1.21	14 (72)	12.24 (2.45)	4.25 (35.0)	0.6	52 (4.3)	0.80	1	<1.2	0.8	2.34 (91)	24.9
<b>GZrPz50</b> (301)	1.20		12.04 (2.49)	4.04 (33.5)	0.4	35 (2.9)	0.67	1	<1.2	0.5	3.47 (86)	23.8
<b>GZrBPy50</b> (321)	1.39		13.95 (2.29)	4.84 (34.7)	0.9	83 (6.0)	1.33	2	<1.2	1.1	1.61 (104)	24.7
<b>GZrBPy55</b> (325)	1.39	13 (80)	13.95 (2.32)	4.62 (33.1)	0.8	74 (5.3)	1.33	2	<1.2	1.0	1.80 (99)	23.6
<b>GZrBPy60</b> (327)	1.39		13.95 (2.33)	4.40 (31.5)	0.8	73 (5.3)	1.33	2	<1.2	1.0	1.79 (94)	22.4
<b>GZrPQT40</b> (320)	1.42	30 (51)	14.25 (2.24)	5.11 (35.9)	1.2	114 (8.0)	2.0	3	<1.2	1.5	1.25 (109)	25.5
<b>GZrPQT42</b> (322)	1.42		14.25 (2.25)	5.00 (35.1)	1.1	103 (7.2)	1.40	2	<1.2	1.4	1.36 (107)	24.9
<b>GZrPQT44</b> (324)	1.42	6 (67)	14.25 (2.26)	4.88 (34.3)	1.0	97 (6.8)	1.33	2	<1.2	1.3	1.42 (104)	24.3
<b>GZrPhDPy48</b> (338)	1.66	6 (75)	16.66 (2.02)	6.58 (39.5)	0.1	12 (1.8)	0.13	<1	<1.2	0.2	12.0 (140)	28.0
<b>GZrPhDPy85</b> (397)	1.85	61 (85)	18.56 (2.13)	6.03 (32.5)	0.7	78 (4.2)	1.33	3	<1.2	0.8	2.20 (129)	23.1

<sup>a</sup> Claves: **GZr**:  $\gamma$ -ZrP; **Pz**: pirazina; **BPy**: 4,4'-bipiridina; **PQT**: 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio; **PhDPy**: 4,4'-(1,4-fenileno)dipiridina; **número**: nivel de intercambio; Peso molecular de la fórmula  $Zr(PO_4)(H_2PO_4)(R)_x$ . <sup>b</sup> Distancia interlamina (nm) medida mediante difracción de rayos x de polvo. <sup>c</sup> Método Brunauer-Emmett-Teller (ver Parte Experimental) en  $m^2 \cdot g^{-1}$ . <sup>d</sup> Volumen total ( $nm^3$ ) considerando un paralelepípedo que contiene una lámina de  $\gamma$ -ZrP de fórmula  $[Zr(PO_4)(H_2PO_4)]_{60}$  con una altura igual a la distancia interlamina medida experimentalmente; D, densidad calculada  $g/cm^3$ . <sup>e</sup> Volumen accesible ( $nm^3$ ) estimado restando al volumen total el volumen calculado (QSAR, Hyperchem) de todos los átomos, incluyendo los de la fase  $\gamma$ -ZrP y los de las columnas orgánicas. <sup>f</sup> Pendiente de la isoterma a bajo nivel de carga [ $\%(\text{peso})H_2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ]. <sup>g</sup> Cantidad de moléculas de  $H_2$  por fórmula molecular  $[Zr(PO_4)(H_2PO_4)(R)_x]_{60}$ . <sup>h</sup> Estimada por correlación con datos de la bibliografía (ver texto). <sup>i</sup> Pendiente de la isoterma a alto nivel de carga [ $\%(\text{peso})H_2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ]. <sup>j</sup> Presión de saturación (atm) estimada a partir de la pendiente obtenida entre 500-800 Torr considerando una fisisorción de hidrógeno a la densidad del  $H_2$  líquido ( $71.0 \text{ g/L}$  o  $21.4 \text{ H}_2/nm^3$ ). <sup>k</sup> Cantidad de moléculas de  $H_2$  por fórmula molecular estimadas al nivel de saturación.



**Figura 1(F).** Isotherma de fisisorción de  $H_2$  de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa.



**Figura 2(F).** Modelo idealizado de la fisisorción de hidrógeno a su densidad en el líquido por la fase  $\gamma$ -ZrP nativa.

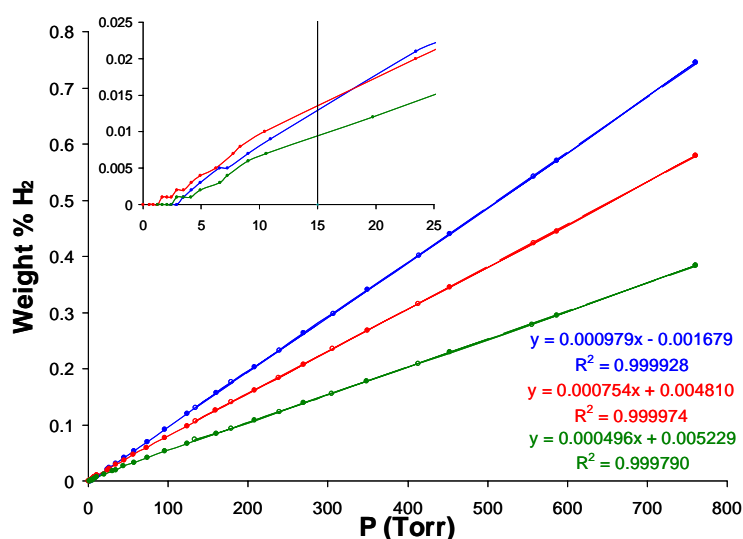
La isoterma de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa (Figura 1(F)) indica que es capaz de fisisorber una cantidad muy pequeña de hidrógeno. A partir de ella se puede estimar que sólo admite unas 14 moléculas de  $H_2$  a 800 Torr y 77K por  $FM_{60}$ . La pendiente de la isoterma entre 500-800 Torr es también muy pequeña pero, si se mantuviera hasta 8.31 atm, los cálculos de volumen sugieren que se podrían almacenar hasta 115 moléculas por  $FM_{60}$  y que un recipiente de 1 L relleno de fase  $\gamma$ -ZrP nativa podría almacenar algo más de 30 g de hidrógeno a 77K, que corresponde a haber llegado a la densidad del  $H_2$  líquido para el volumen disponible estimado. La Figura 2(F) muestra el posible acomodo de 115 moléculas en las galerías de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa. El



modelo no indica ningún impedimento especial. Hay que señalar que según la sencilla ecuación de la ley ideal de los gases ( $PV=nRT$ ), 15 moles de hidrógeno en 1L de volumen a 77K deben ejercer una presión superior a 90 atm. Sin embargo, la curva de fisisorción predice que esa misma cantidad de  $H_2$  se puede mantener en un recipiente de 1L relleno de fase  $\gamma$ -ZrP nativa a algo más de 8 atm.

Como se estudió en el capítulo de Síntesis y Caracterización, los materiales derivados de pirazina (**Pz**), bipyridina (**BP**) y paraquat (**PQT**) poseen prácticamente la distancia de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa (1.2 nm), sugiriendo que los anillos aromáticos se sitúan longitudinalmente, dentro de los canales formados por los fosfatos superficiales de las láminas, dejando un espacio interlaminar muy limitado. Como es lógico, esto se refleja en un volumen accesible más pequeño ( $<5 \text{ nm}^3$ ) que el de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa ( $5.4 \text{ nm}^3$ ), que supone como máximo un 36% del volumen total, en comparación con el 44% de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa. Pero, a pesar de ello, la capacidad de fisisorber hidrógeno es muy superior en las fases con aminas aromáticas intercaladas.

Por ejemplo, en los materiales **Pz** se fisisorbe a 800 Torr entre un 0.4 y un 0.8% en peso de hidrógeno, en una relación inversa con el nivel de intercalación (Figura 3(F)).



**Figura 3(F).** Isotermas de fisisorción de  $H_2$  de los materiales **GZrPz35** (azul), **45** (rojo) y **50** (verde).

Esto equivale a albergar, respectivamente, entre 35 y 66 moléculas de hidrógeno por  $\text{FM}_{60}$ , en comparación con las 14 de la fase  $\gamma$ -ZrP de partida, lo que conduce a presiones de saturación mucho menores. Por ejemplo, en el material **GZrPz35** puede estimarse una presión de saturación de tan sólo 1.9 atm, albergando 94 moléculas de  $\text{H}_2$  por  $\text{FM}_{60}$  o, lo que es lo mismo casi 26 g/L. La ley de los gases perfectos predice una presión de más de 80 atm para esta cantidad de hidrógeno a 77K en un recipiente de 1 L vacío.

Por otra parte, la pendiente de la isoterma hasta 15 Torr (ver inserto de la Figura 3(F)) permite estimar que la interacción de las primeras moléculas de hidrógeno con los materiales, aun siendo pequeña ( $<1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), es también mayor que la observada para la fase  $\gamma$ -ZrP nativa. Sin embargo, al igual que en ésta, la pendiente de las isotermas no varía fundamentalmente a lo largo de toda la fisisorción, lo que sugiere que el comienzo de la fisisorción no está promovido por ninguna interacción especial.

El record de fisisorción en la serie de materiales intercalados lo poseen los **PQT** que son capaces de albergar hasta un 1.2% en peso de hidrógeno a 77K (Figura 4(F)), lo que equivale a poder almacenar más de 110 moléculas de  $\text{H}_2$  por estructura modelo o alcanzar una densidad de hasta 8 moléculas de  $\text{H}_2$  por  $\text{nm}^3$ , más de la tercera parte de la densidad del hidrógeno líquido.

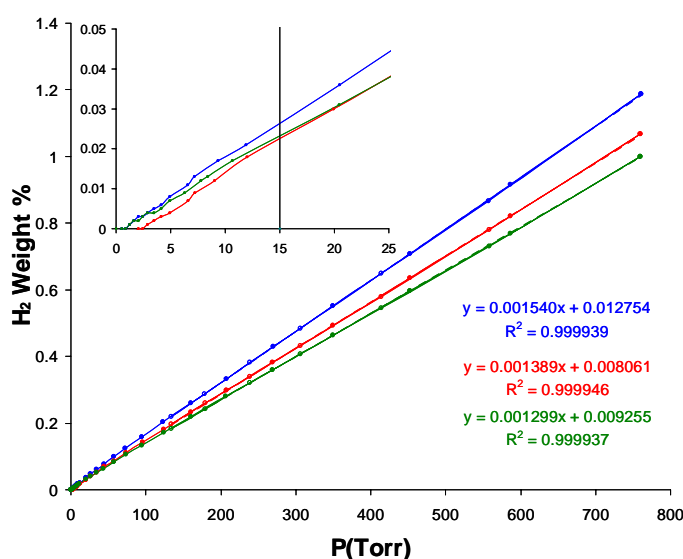
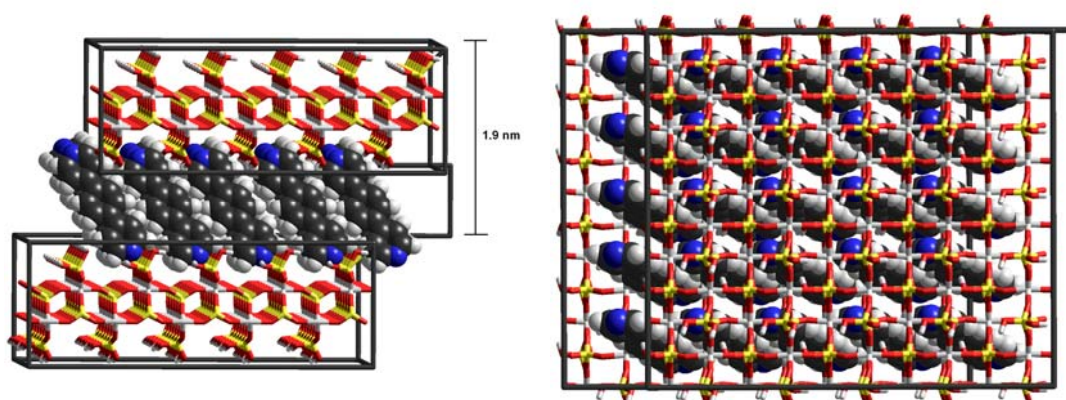


Figura 4(F). B: materiales **GZrPQT40** (azul), **42** (rojo) y **44** (verde)

A este respecto resulta ciertamente espectacular que los materiales **PQT** comiencen con una fisisorción casi despreciable a 15

Torr y acaben admitiendo más 100 moléculas de  $H_2$  por  $FM_{60}$ . Por otra parte, al final de la isoterma nos encontramos muy cerca de la presión de saturación calculada, lográndose un nivel de fisisorción volumétrica de algo más de la mitad de la requerida por los valores establecidos por el DOE.

Por último, aunque el éxito de los materiales **PhDPy** es más que limitado, merecen un comentario ya que es el único caso de la Tabla 1(F) en el que la fisisorción de hidrógeno aumenta, y de forma espectacular, cuando el nivel de intercalación es mayor. Así, el material **GZrPhDPy48** tiene una capacidad de albergar  $H_2$  incluso inferior que la fase  $\gamma$ -ZrP de partida mientras que, cuando se duplica la cantidad de moléculas intercaladas, se pasa a un 0.7% en peso de fisisorción. Esto tiene que ser debido al aumento de la distancia interlaminar al incrementarse el número de moléculas intercaladas. El modelo de la Figura 5(F) sugiere que las 25 moléculas de PhDPy en el fragmento  $FM_{60}$  del material **GZrPhDPy85** deben disponerse casi verticalmente (unos  $70^\circ$ ) para encontrar acomodo entre las láminas a la distancia basal experimental de 1.9 nm. Este resultado sugiere que, a pesar del poco espacio libre aparente, la mayor verticalidad de las especies aromáticas en el material **GZrPhDPy85**, comparado con su homólogo **GZrPhDPy48**, permite una mejor interacción con las moléculas de hidrógeno. En este sentido es también significativo el hecho de que la diferencia entre las pendientes inicial y final ( $1.33$  y  $0.8 \text{ } \%H_2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Torr}^{-1}$ , respectivamente) de la isoterma del material **GZrPhDPy85** es sustancial, sugiriendo una interacción más fuerte de las primeras moléculas de  $H_2$  con la superficie de este material.



**Figura 5(F) D.** Modelos moleculares del material **GZrPhDPy85**.

En conclusión, puede afirmarse que las aminas intercaladas, aun ocupando una gran parte del espacio útil de la fase  $\gamma$ -ZrP de partida, favorecen la fisisorción de hidrógeno. Las aminas aromáticas tienen un

efecto mucho más favorable que las alifáticas y los resultados sugieren que, además la verticalidad de las cadenas aromáticas es un factor importante. Este hecho es muy prometedor en lo que se refiere a los materiales de intercambio que se estudiarán a continuación, donde las moléculas aromáticas están ancladas covalentemente a las láminas y están forzadas a poseer una disposición vertical parcial ( $\gamma$ -ZrP) o total ( $\alpha$ -ZrP). Por último, aunque carecemos de evidencia experimental, no se puede excluir que en estos materiales de intercalación, donde las aminas interaccionan mediante fuerzas meramente iónicas y por tanto, la estructura supramolecular posee una cierta flexibilidad, las láminas puedan aumentar su distancia basal al aumentar la presión de hidrógeno. Este "inflamamiento" o "aptitud respiratoria" tiene precedentes en la bibliografía,<sup>1</sup> y aunque nunca se ha constatado en la fase gamma este comportamiento por interacción con gases si se ha podido observar esta característica bajo ciertas condiciones en disolución acuosa tal y como se mostró en la introducción.<sup>2</sup>

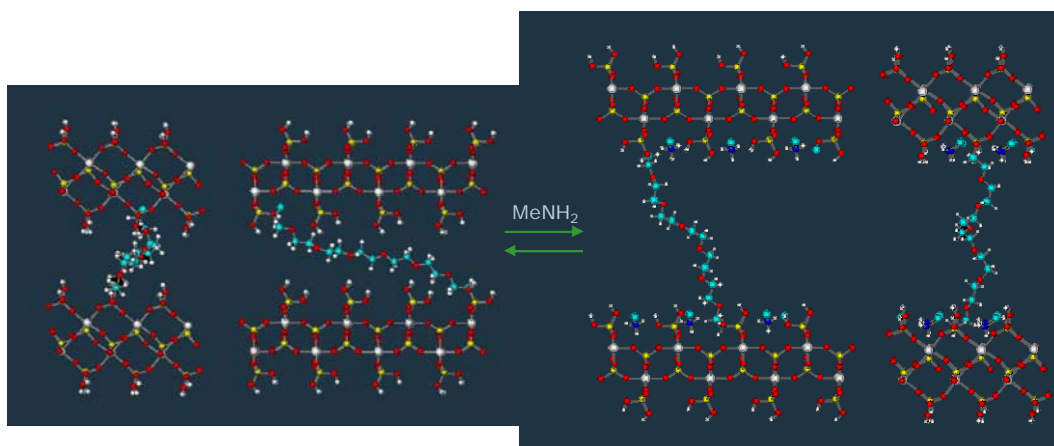
<sup>1</sup> <sup>a</sup> Ferey, G.; Serre, C., **Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences**, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1380. <sup>b</sup> Llewellyn, P.L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Ferey, G., **Prediction of the Conditions for Breathing of Metal Organic Framework Materials Using a Combination of X-ray Powder Diffraction, Microcalorimetry, and Molecular Simulation**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12808. <sup>c</sup> Trens, P.; Tanchoux, N.; Serre, C.; Loiseau, T.; Millange, F.; Ferey, G.; Fajula, F., **The selective adsorption of n-alkanes over breathing metal organic frameworks**, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **2007**, *170A*, 855. <sup>d</sup> Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N.A.; Maurin, G.; Llewellyn, P.L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Ferey, G., **An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO<sub>2</sub> adsorption**, *Adv. Mat.*, **2007**, *19*, 2246. <sup>e</sup> Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Ferey, G., **A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration**, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373. <sup>f</sup> Millange, F.; Serre, C.; Guillou, N.; Ferey, G.; Walton, R.I., **Structural effects of solvents on the breathing of metal-organic frameworks: an in situ diffraction study**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4100.

<sup>2</sup> <sup>a</sup> Brunet, E.; de la Mata, M.J.; Juanes, O.; Alhendawi, H.M.H.; Cerro, C.; Rodriguez-Ubis, J.C., **Solid-state reshaping of nanostructured crystals: supramolecular chirality of layered materials derived from polyethylenoxa-pillared zirconium phosphate**, *Tetrahedron: Asymm.* **2006**, *17*, 347; <sup>b</sup> Brunet, E.; de la Mata, M.J.; Alhendawi, H.M.H.; Cerro, C.; Alonso, M.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J.C., **Engineering of Microcrystalline Solid-State Networks Using Cross-Linked  $\gamma$ -Zirconium Phosphate/Hypophosphite with Nonrigid Polyethylenoxadiphosphonates. Easy Access to Porously Dynamic Solids with Polar/Nonpolar Pores**, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 1424; <sup>c</sup> Brunet, E.; De la Mata, M.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J.C., **Sensitized Luminescence of Lanthanides within the Walls of Polyethylenoxa-Pillared  $\gamma$ -Zirconium Phosphate**, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 1517; <sup>d</sup> Brunet, E.; de la Mata, M.J.; Juanes, O.; Rodriguez-Ubis, J.C., **Solid-state reshaping of crystals: Flash increase in porosity of zirconium phosphate-hypophosphite that contains polyethylenoxa diphosphonate pillars**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 619; <sup>e</sup> Alberti, G.; Brunet, E.; Dionigi, C.; Juanes, O.; De la Mata, M.J.; Rodriguez-Ubis, J.C.; Vivani, R., **Shaping solid-state supramolecular cavities: chemically induced accordion-like movement of  $\gamma$ -zirconium phosphate containing polyethylenoxide pillars**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3351.

## COMPUESTOS DE ZIRCONIO. MATERIALES DE INTERCAMBIO TOPOTÁCTICO CON BISFOSFONATOS FLEXIBLES

Antes de analizar los resultados con los materiales de intercambio con columnas orgánicas rígidas, hemos creído conveniente probar la fisisorción de hidrógeno en algunos de los materiales que se habían sintetizado con anterioridad en nuestro laboratorio, en concreto, las fases  $\gamma$ -ZrP intercambiadas con cadenas flexibles de tri- y hexaetilenglicol bisfosfonato, intercaldadas o no con metilamina.

**Tabla 2(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales de intercambio topotáctico con cadenas flexibles de polietilenoxabisfosfonatos e intercalación con metilamina.



Material <sup>a</sup> (PM g/mol)	d <sup>b</sup>	Volumen		800 Torr		15 Torr		500-800 Torr		Saturación	
		Total <sup>a</sup> (D)	Acces. <sup>a</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend. <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup>	$\Delta H_{fis}$ <sup>h</sup>	Pendiente <sup>i</sup>	P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>GZrTri25</b> (304)	1.31	13.14 (2.30)	4.76 (36.2)	0.4	41 (3.10)	0.6	<1	<1.2	0.6	1.66 (67)	17.0
<b>GZrTri25-MA</b> (329)	1.64	16.46 (1.99)	5.98 (36.3)	0.4	41 (2.48)	0.6	<1	<1.2	0.5	2.13 (86)	17.4
<b>GZrH25</b> (320)	1.31	13.14 (2.43)	3.34 (25.0)	0.2	20 (1.51)	0.3	<1	<1.2	0.3	1.35 (26)	6.7
<b>GZrH25-MA</b> (346)	1.86	18.66 (1.85)	6.76 (36.2)	0.2	18 (3.81)	0.3	<1	<1.2	0.2	5.34 (93)	16.6

<sup>a</sup> Claves: **GZr**:  $\gamma$ -ZrP; **Tri**: 3,6,9,12-tetraoxatetradecil-1,14-bisfosfonato; **H**: 3,6,9,12,15,18,21-heptaotricosil-1,23-bisfosfonato; **MA**: Metilamonio; **número**: nivel de intercambio (%); Peso molecular de la fórmula  $Zr(PO_4)(H_2PO_4)_{1-2x}(R)_x(MA)_y$ ; las demás notas a pie son idénticas a las de la Tabla 1(F).

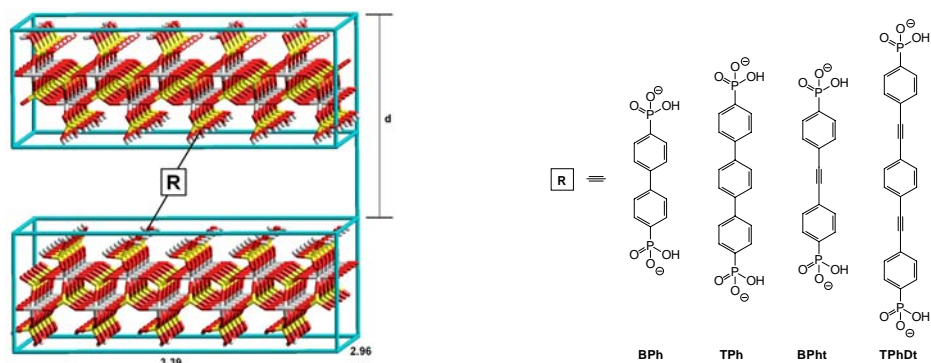
Uno de los rasgos más característicos de estos materiales es la drástica variación de distancia interlamina que experimentan cuando se intercalan con una amina sencilla. En la Tabla 2(F) puede verse que los materiales intercambiados con bisfosfonatos derivados de "triethylenglicol" (**Tri**) y "hexaethylenglicol" (**H**) poseen la misma distancia interlamina (1.3 nm), independientemente de la longitud, muy diferente, de las cadenas. La proximidad de esta distancia interlamina a la de la fase  $\gamma$ -ZrP nativa sugiere que las cadenas orgánicas se sitúan en una conformación paralela a las láminas inorgánicas,

probablemente mediante la formación de una red intrincada de enlaces de hidrógeno entre los fosfatos de la superficie y los átomos de oxígeno de las cadenas orgánicas. Cuando se introduce metilamina, se produce la reacción ácido base con los fosfatos superficiales, que ya no pueden interaccionar con las cadenas. El aumento de la distancia interlaminar (hasta 1.64 y 1.86 nm para los materiales **Tri** y **H**, respectivamente) es dependiente de la longitud de la cadena y tiene que deberse a la ruptura de los enlaces de hidrógeno. Así, mediante una simple reacción ácido base, se aumenta de manera sustancial la porosidad del material. Esto debería repercutir sobre la capacidad de fisisorción de hidrógeno. Sin embargo, los resultados de la Tabla 2(F) son inferiores a los logrados con los materiales de intercalación. Esto sugiere que la presencia de los anillos aromáticos en el seno de la fase  $\gamma$ -ZrP es esencial para una fisisorción de hidrógeno razonable.

# COMPUESTOS DE ZIRCONIO. MATERIALES DE INTERCAMBIO TOPOTÁCTICO CON BISFOSFONATOS RÍGIDOS

El intercambio topotáctico se ha realizado con los bisfosfonatos indicados en el esquema de la Tabla 3(F), que contiene los resultados ordenados en el modo habitual.

**Tabla 3(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales de intercambio topotáctico fosfato/fosfonato indicados.



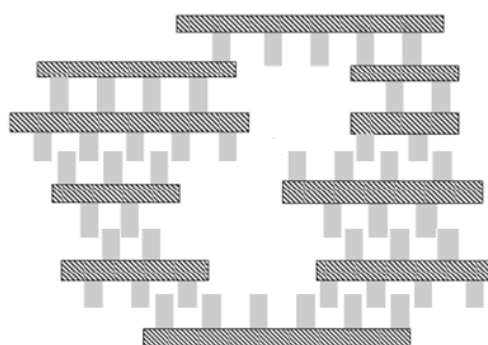
Material <sup>a</sup> (PM g/mol)	d <sup>b</sup>	Area BET <sup>c</sup> (%Int.)	Volumen		800 Torr		15 Torr			500-800 Torr		Saturación	
			Total <sup>d</sup> (D)	Acces. <sup>e</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend. <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup>	ΔH <sub>frs</sub> <sup>h</sup>	Pendiente <sup>i</sup>	P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)	
<b>GZrBPh30</b> (300)	1.65	82.0 (97)	16.56 (1.80)	8.26 (49.9)	1.4	122 (14.7)	6.0	8	3.6	1.4	1.56 (177)	35.5	
<b>GZrBPh40</b> (312)	1.73	54.0 (69)	17.36 (1.79)	8.59 (49.5)	0.8	76 (8.8)	5.3	8	3.4	0.8	2.93 (184)	35.2	
<b>GZrBPh55</b> (346)	1.96		19.67 (1.75)	10.19 (51.8)	0.7	74 (7.3)	3.3	5	2.1	0.8	3.16 (212)	35.9	
<b>GZrBPh60</b> (370)	2.11	123.5 (89)	21.17 (1.74)	11.46 (54.1)	0.4	49 (4.3)	1.3	2	<1.0	0.5	5.50 (245)	38.5	
<b>GZrTPh25</b> (307)	2.06	129.5 (96)	20.67 (1.48)	12.06 (58.4)	1.2	111 (9.2)	4.7	6	4.9	1.4	2.53 (258)	41.5	
<b>GZrTPh35</b> (318)	1.96		19.67 (1.61)	10.37 (52.7)	1.3	124 (11.9)	6.0	8	3.7	1.4	1.96 (222)	37.5	
<b>GZrTPh40</b> (396)	2.20	73.7 (87)	22.08 (1.79)	12.43 (56.3)	0.7	87 (7.0)	2.0	4	3.3	0.9	3.32 (266)	40.0	
<b>GZrTPh60</b> (409)	2.65	86.1 (87)	26.59 (1.53)	15.56 (58.5)	0.6	74 (4.7)	2.0	4	1.9	0.7	4.92 (333)	41.6	
<b>GZrBPht20</b> (296)	1.90	146.3 (93)	19.01 (1.55)	11.10 (58.2)	0.7	59 (5.3)	2.7	4	2.6	0.7	4.64 (238)	41.4	
<b>GZrBPht35</b> (307)	1.95		19.57 (1.56)	10.79 (55.2)	1.3	117 (10.8)	7.3	8	5.9	1.3	2.26 (231)	39.2	
<b>GZrBPht40</b> (312)	1.95		19.57 (1.59)	10.52 (53.8)	1.3	121 (11.5)	6.0	10	5.0	1.4	2.05 (225)	38.2	
<b>GZrBPht60</b> (327)	1.97	337.5 (98)	19.77 (1.65)	9.64 (48.8)	1.1	112 (11.6)	6.7	10	4.4	1.0	2.23 (206)	34.7	
<b>GZrTPhDt25</b> (310)	2.53	263.1 (96)	25.39 (1.22)	16.85 (66.4)	0.9	87 (5.2)	3.3	5	2.1	1.1	4.65 (361)	47.2	
<b>GZrTPhDt30</b> (322)	2.56		25.69 (1.25)	16.32 (63.5)	1.1	103 (6.3)	4.0	6	2.6	1.2	3.79 (349)	45.1	
<b>GZrTPhDt45</b> (339)	2.59	169.6 (93)	25.99 (1.30)	15.38 (59.2)	0.9	88 (5.7)	4.0	7	2.8	0.9	4.39 (329)	42.0	
<b>GZrTPhDt50</b> (346)	2.59	223.8 (96)	25.99 (1.33)	14.96 (57.6)	0.8	79 (5.3)	4.7	7	3.1	0.8	4.88 (320)	40.9	

<sup>a</sup> Claves: **GZr**: γ-ZrP; **BPh**: 4,4'-bifenilbisfosfonato; **TPh**: 4,4''-p-terfenilbisfosfonato; **BPhT**: etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfonato; **TPhDt**: 1,4-fenilbis(etino-2,1-diil-4,1-fenileno)bisfosfonato; **número**: nivel de intercambio (%); Peso molecular de la fórmula Zr(PO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>1-2x</sub>(R)<sub>x</sub>; las demás notas al pie son idénticas a las de la Tabla 1(F).

En el apartado de Síntesis y Caracterización de estos materiales se hizo una discusión completa de su estructura. Resumiendo los

resultados, todos los materiales tienen la estructura  $\gamma$ -ZrP pero los únicos con verdaderos pilares son los de las series **BPht** y **TPhDt**, ya que los que no poseen triples enlaces (series **BPh** y **TPh**) mostraron serias imperfecciones en el pilareado, hasta el punto de que los materiales con un elevado grado de intercambio son fundamentalmente imbricados.

El diferente comportamiento estructural de los materiales **BPh** y **TPh** por un lado y los **BPht** y **TPhDt** por otro, es decir, sin triples enlaces o con ellos, sugiere que su proceder en la fisisorción de hidrógeno también pueda ser diferente. El cálculo del volumen total y accesible se complica en los materiales **BPh** y **TPh** porque es imposible tener en cuenta la presencia no controlada de poros más grandes como los mostrados esquemáticamente en la Figura 6(F).



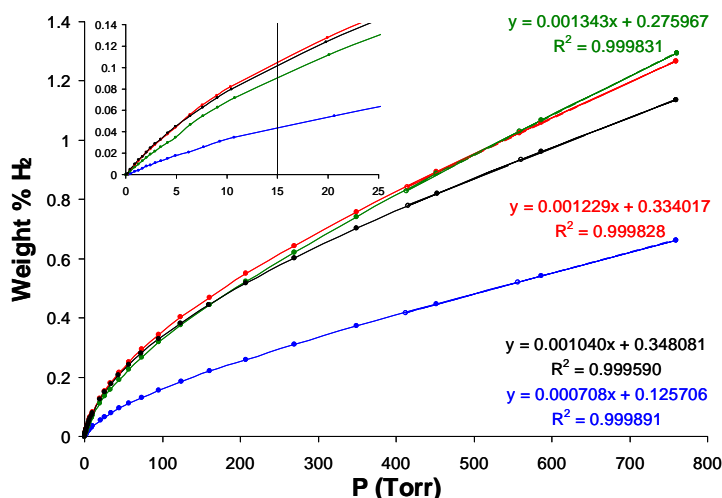
**Figura 6(F).** Esquema que muestra cómo podrían organizarse las láminas creando poros intersticiales en la estructura. Los rectángulos grises representan las columnas del compuesto orgánico y las barras rayadas las láminas inorgánicas.

A pesar de ello, tomando las distancias interlaminares experimentales y las estructuras de la manera idealizada habitual, los volúmenes totales oscilan entre 17-21 y 21-27 nm<sup>3</sup> para los materiales **BPh** y **TPh**, respectivamente, dependiendo del nivel de intercambio, mientras que los **BPht** y **TPhDt** tienen volúmenes de 19-19.8 y 25.4-26 nm<sup>3</sup>, casi independientes del nivel de intercambio. Los materiales **TPhDt** resultan ser los menos densos (1.3 g·cm<sup>-3</sup>) y, como consecuencia de ello, poseen el mayor volumen accesible (~60%).

De una manera general cabe hacer los siguientes comentarios sobre los valores de la Tabla 3(F). En primer lugar, se observan diferencias más acusadas entre las pendientes de inicio y final de las isotermas que en el caso de los materiales de intercalación o los de intercambio con columnas flexibles. La diferencia de pendientes es más acusada en los materiales cuya fisisorción de H<sub>2</sub> es mayor. Esto se traduce en una curvatura en el inicio de las isotermas que sugiere que la fisisorción de las primeras moléculas de H<sub>2</sub> es especialmente



favorable. La Figura 7(F) muestra las isotermas de la serie **BPht** como ejemplo.



**Figura 7(F).** Isotermas de fisiorción de H<sub>2</sub> de los materiales **GZrBPht20** (azul), **35** (rojo), **40** (verde) y **60** (negro)

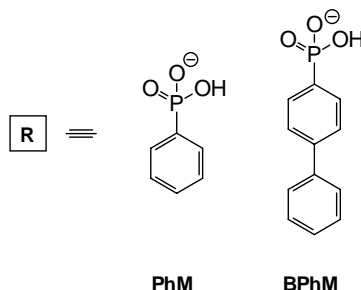
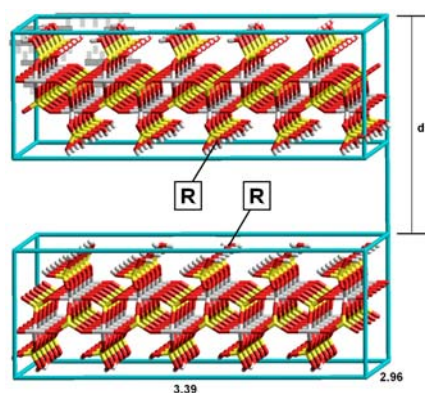
En segundo lugar, la tendencia de los valores de fisiorción total de hidrógeno a 800 Torr y 77K son diferentes, como era de esperar, en las series **BPh** y **TPh** por un lado y **BPht** y **TPhDt** por otro. En las primeras el % en peso de hidrógeno fisiorbido disminuye con el nivel de intercambio creciente (de 1.4% en **GZrBPh30** á 0.4% en su equivalente **60** y de 1.2% en **GZrTPh25** á 0.6% en su homólogo **60**). En las series con triple enlace ocurre lo contrario. De 0.7% en **GZrBPht20** se pasa á 1.3% en sus equivalentes **35** y **40**, aunque disminuye ligeramente (1.1%) en el **60**. La serie **TPhDt** se comporta análogamente, si bien el máximo de fisiorción (1.1%) ocurre en el material **GZrTPhDt30**. Como es lógico, estas tendencias se constatan de la misma forma si se observa el número de moléculas de H<sub>2</sub> fisiorbidas tanto por FM<sub>60</sub> como por nm<sup>3</sup>. En relación a esta última magnitud cabe destacar que, a 800 Torr y 77K, se llega a densidades de H<sub>2</sub> en muchos materiales incluso algo superiores a la mitad de la densidad del H<sub>2</sub> líquido (21.4 H<sub>2</sub>/nm<sup>3</sup>).

En tercer lugar cabe destacar que las mejores características de fisiorción a baja presión se han obtenido para el material **GZrBPht**. Así, para los niveles de intercambio **40** y **60** en esta serie se llegan a situar hasta 10 moléculas de hidrógeno por FM<sub>60</sub>. Si se correlaciona este valor con los de la bibliografía (ver la Parte Experimental), este nivel de acumulación de H<sub>2</sub> correspondería a una energía de interacción ( $\Delta H_{fis}$ ) próxima a los 5 KJ/mol, que puede considerarse en la media de los valores publicados.

Por último, es interesante destacar que en muchos casos se alcanzaría a 77K y presiones inferiores a 5 atm el entorno de los 45 g/L, que es el valor objetivo requerido por los Departamentos de Energía de EEUU y la UE para el 2010. Hay que señalar que para conseguir esa densidad en un recipiente vacío a 77K se necesitarían presiones de más de 140 atm. Por tanto, la utilización de los materiales **GZrTPhDt35** ó **40**, por ejemplo, permitiría almacenar la cantidad de hidrógeno objetivo a una presión (<3 atm) mucho más fácil de manejar desde el punto de vista de la ingeniería del sistema de almacenamiento.

Estudiando la Tabla 3(F) de manera más pormenorizada, se pueden describir algunos otros detalles. Por ejemplo, debemos recordar que los materiales **GZrBPh30** y **GZrTPh25** no poseían grupos fosfónico libres, como lo atestiguaban los espectros de  $^{31}\text{P}$ -RMN, y deben considerarse por tanto como verdaderamente pilareados. En ambos casos la absorción de  $\text{H}_2$  es de las más altas (1.2-1.4%). Sin embargo, la cantidad de hidrógeno que admite el resto de los materiales de las dos series **BPh** y **TPh** es cada vez menor a medida que tanto el nivel de intercambio como el número de grupos fosfónico libres crece. Por tanto, la existencia de pilares en estos materiales es esencial para una fisisorción de  $\text{H}_2$  efectiva. A este efecto, los datos de la Tabla 4(F) son reveladores.

**Tabla 4(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales de intercambio topotáctico fosfato/fosfonato indicados.



Material <sup>a</sup> (PM g/mol)	d <sup>b</sup>	Area BET <sup>c</sup> (%int.)	Volumen		800 Torr		15 Torr		$\Delta H_{\text{fss}}^{\text{h}}$	500-800 Torr	Saturación	
			Total <sup>d</sup> (D)	Acces. <sup>e</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend. <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup>		Pendiente %H <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> ) <sup>i</sup>	P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>GZrPhM20</b> (295)	1.35	24 (62)	13.55 (2.17)	5.64 (41.7)	0.3	22 (3.8)	0.46	0.6	<1.2	0.32	5.65 (121)	29.6
<b>GZrBPhM35</b> (328)	1.83	15 (68)	18.36 (1.78)	8.15 (44.4)	0.2	23 (2.9)	0.40	0.6	<1.2	0.31	7.48 (175)	31.6

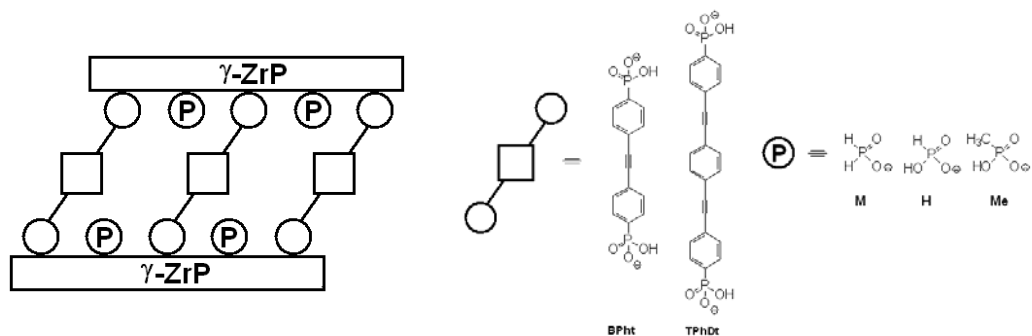
<sup>a</sup> Claves: **GZr**:  $\gamma$ -ZrP; **PhM**: fenilfosfonato; **BPhM**: bifenil-4-ilfosfonato; **número**: nivel de intercambio (%); Peso molecular de la fórmula  $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{1-x}(\text{R})_x$ ; las demás notas al pie son idénticas a las de la Tabla 1(F).

Se refieren a la fisisorción de hidrógeno por materiales que no pueden formar columnas *per se*, puesto que el intercambio topotático se ha realizado con monofosfonatos derivado de fenilo (**PhM**) y bifenilo (**BPhM**). La fisisorción de hidrógeno en estos materiales imbricados es muy pobre, lo que confirma lo esencial de las columnas. Por ejemplo, el material **GZrBPhM35** sólo fisisorbe un 0.2% de H<sub>2</sub>. Este material posee unos 20-22 restos bifenilo imbricados por FM<sub>60</sub>, lo que le hace equivalente al material **GZrBPh60** que es capaz de albergar hasta un 0.4% de hidrógeno. En este último, el espectro de <sup>31</sup>P-RMN revelaba un número de grupos fosfónico libres muy elevado y la proporción de material con pilares es por tanto limitado. Esta comparación vuelve a poner de manifiesto lo esencial de la formación de columnas para la fisisorción de hidrógeno.

Entrando en un análisis más detallado de los datos de la Tabla 3(F) cabe destacar el comportamiento de los materiales dentro de las series **BPhT** y **TPhDt**. La ausencia de grupos fosfónicos libres en los espectros de <sup>31</sup>P-RMN de todos estos materiales sugiere la formación de sólidos completamente pilareados. Pero ya hemos mencionado que la fisisorción de hidrógeno pasa por un máximo, respecto del nivel de intercambio. En el caso de los materiales **BPhT**, con el resto orgánico de menor longitud, el máximo ocurre entre los materiales **GZrBPhT35** y **40**, es decir cuando existen 12 columnas por FM<sub>60</sub>. En la serie **TPhDt**, con la cadena orgánica más larga, el máximo tiene lugar en el material **GZrTPhDt30**, con 9 columnas por FM<sub>60</sub>. Así que parece haber una forma de poro óptima, dependiendo de la longitud de la cadena. Además, puede ser significativo que el número de moléculas de H<sub>2</sub> admitidas por los materiales que muestran el máximo de fisisorción es casi exactamente 10 veces el número de columnas (121 y 103 para **GZrBPhT40** y **GZrTPhDt30**, respectivamente).

COMPUESTOS DE ZIRCONIO. MATERIALES DE TIPO  $\gamma$ -ZrP PROVENIENTES DE REACCIONES DE DOBLE INTERCAMBIO

**Tabla 5(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales indicados de doble intercambio topotáctico.



Material <sup>a</sup> (PM g/mol)	d <sup>b</sup>	Area BET <sup>c</sup> (%int.)	Volumen		800 Torr		15 Torr			500- 800 Torr	Saturación	
			Total <sup>d</sup> (D)	Acces. <sup>e</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /Zr <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend. <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /Zr <sub>60</sub> <sup>g</sup>	$\Delta H_{fis}$ <sup>h</sup>	Pend. <sup>i</sup>	P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /Zr <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>GZrBPht60</b> (327)	1.97	337.5 (98)	19.77 (1.65)	9.64 (48.8)	1.1	112 (11.6)	6.7	10	4.4	1.0	2.23 (206)	34.7
<b>GZrBPht60Me</b> (321)	1.93	300.6 (94%)	19.37 (1.65)	9.24 (47.7)	0.8	75 (8.11)	5.7	8.3	3.6	0.4	3.66 (198)	33.9
<b>GZrBPht60H</b> (332)	1.92	338.8 (81%)	19.27 (1.72)	9.14 (47.5)	0.7	72 (7.88)	3.7	5.5	2.4	0.6	3.31 (196)	33.7
<b>MZrBPht60</b> (358)	1.63	234.3 (81%)	22.15 (1.61)	11.52 (48.5)	1.2	132 (11.46)	4.1	6.6	2.8	2.5	1.62 (204)	30.6
<b>GZrTPhDt50</b> (346)	2.59	223.8 (96)	25.99 (1.33)	14.96 (57.6)	0.8	79 (5.3)	4.7	7	3.1	0.8	4.88 (320)	40.9
<b>GZrTPhDt50Me</b> (345)	2.56	258.0 (91%)	25.69 (1.34)	14.66 (57.1)	0.5	52 (3.52)	3.6	5.6	2.4	0.6	9.23 (314)	40.6
<b>GZrTPhDt50H</b> (347)	2.48	274.5 (67%)	24.89 (1.39)	13.86 (55.7)	0.6	56 (4.07)	2.1	3.2	1.4	0.7	5.99 (297)	39.6
<b>MZrTPhDt50</b> (409)	2.3-	256.6 (73%)	33.74 (1.21)	21.96 (55.9)	0.9	109 (4.97)	2.1	4.0	1.7	1.1	2.90 (299)	29.4

<sup>a</sup> Claves: **GZr**:  $\gamma$ -ZrP; **BPhit**: etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfonato; **TPhDt**: 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfonato; **número**: nivel de intercambio (%); doble intercambio (P); **Me**, metilfosfonato; **H**: fosfito; **M**: hipofosfito (ver texto); peso molecular de la fórmula  $Zr(PO_3)_3(P)_{1-2x}(R)_x$ ; las demás notas al pie son idénticas a las de la Tabla 1(F).

Siguiendo con nuestro objetivo de producir modificaciones de la superficie interna del material, hemos procedido al intercambio de los fosfatos superficiales remanentes en una selección de los materiales de la Tabla 3(F) con hipofosfito, fosfito y metilfosfonato, con el fin de reemplazar los grupos  $P(OH)_2$  de la superficie por  $PH_2$ ,  $PH(OH)$  y  $PMe(OH)$ , respectivamente, y comprobar si los cambios de polaridad y porosidad producidos afectan a la fisisorción de hidrógeno de manera apreciable. Como se describió con detalle en el capítulo de Síntesis y Caracterización, el comportamiento de las series **BPh** y **TPh**, por un lado, y **BPhit** y **TPhDt**, por otro, fue muy diferente, ya que el resultado del proceso hidrotermal de la segunda reacción de intercambio condujo a materiales de tipo  $\alpha$ -ZrP en el caso de los primeros y de tipo  $\gamma$ -ZrP en

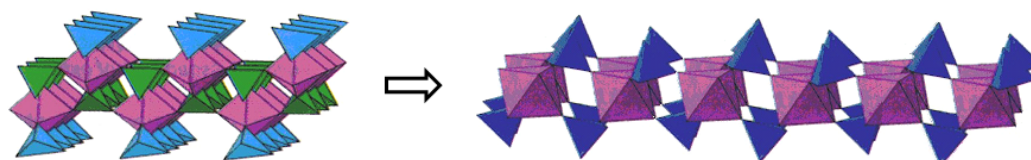
los segundos, con la excepción del ácido hipofosforoso que también produjo la isomerización parcial de los materiales con triples enlaces.

La Tabla 5(F) resume los resultados para los materiales de tipo  $\gamma$ -ZrP. Se han incluido los materiales de partida para facilitar la comparación. Puede verse que el reemplazo de los fosfatos de la superficie de las láminas por metilfosfonato y fosfito (materiales **Me** y **H**, respectivamente) produce un empeoramiento de los parámetros de fisisorción de hidrógeno respecto de los materiales de partida, aun cuando el cambio producido en los volúmenes total y accesible es insignificante.

Sin embargo, el tratamiento con ácido hipofosforoso (materiales **M**) produce una ligera mejora de la fisisorción de  $H_2$ , probablemente debido al aumento de los volúmenes total y accesible, consecuencia de la isomerización parcial  $\gamma \rightarrow \alpha$  que tiene lugar (ver Síntesis y Caracterización).

# COMPUESTOS DE ZIRCONIO. MATERIALES DE TIPO $\alpha$ -ZrP PROVENIENTES DE REACCIONES DE DOBLE INTERCAMBIO

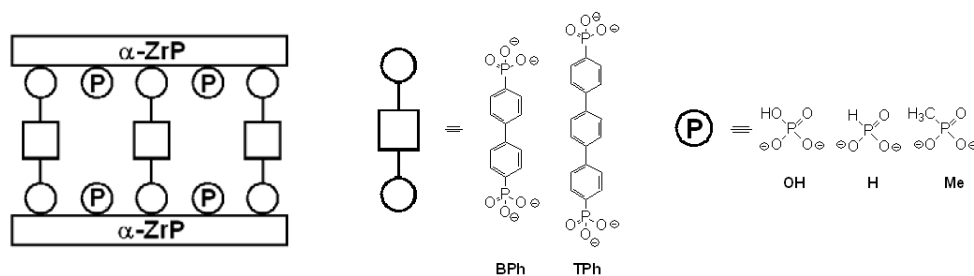
Como se indicó en el apartado anterior y en el capítulo de Síntesis y Caracterización, el tratamiento de los materiales **BPh** y **TPh** con hipofosfito, fosfito y metilfosfonato dio lugar a la isomerización  $\gamma \rightarrow \alpha$  de la estructura inorgánica indicada en la Figura 8(F).



**Figura 8(F).** Esquema de la transformación de fase  $\gamma$  a  $\alpha$ -ZrP.

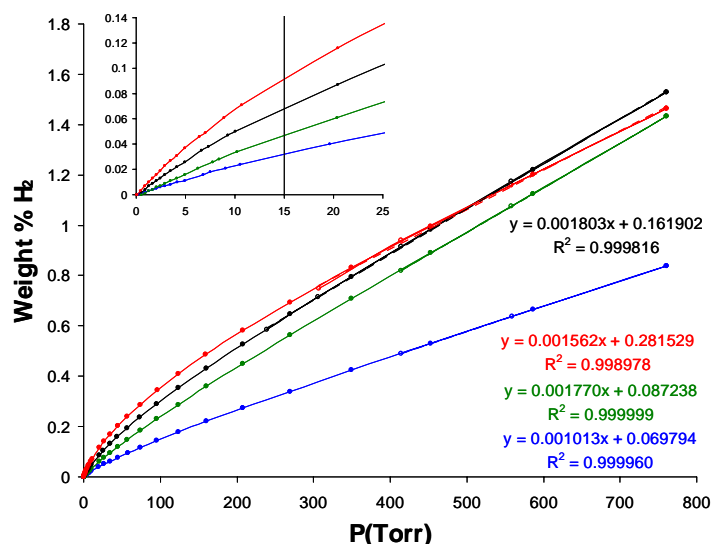
La Tabla 6(F) resume los resultados de la fisisorción de hidrógeno en estos materiales y la Figura 9(F) muestra las isotermas correspondientes.

**Tabla 6(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales producto de la conversión  $\gamma \rightarrow \alpha$  indicada en el texto.



Material <sup>a</sup> (PM g/mol)	d <sup>b</sup>	Area BET <sup>c</sup> (%int.)	Volumen		800 Torr		15 Torr			500-800 Torr	Saturación	
			Total <sup>d</sup> (D)	Acces. <sup>e</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend. <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> <sup>g</sup>	$\Delta H_{fs}$ <sup>h</sup>	Pendiente <sup>i</sup>	P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>GZrBPh30</b> (300)	1.65	82.0 (97)	16.56 (1.80)	8.26 (49.9)	1.4	122 (14.7)	6.0	8	3.6	1.4	1.56 (177)	35.5
<b>GZrBPh60</b> (370)	2.11	123.5 (89)	21.17 (1.74)	11.46 (54.1)	0.4	49 (4.3)	1.3	2	<1.0	0.5	5.50 (245)	38.5
<b>AZrBPhOH70</b> (366)	1.36	568.1 (94)	21.00 (1.73)	11.32 (53.9)	1.5	161 (14.2)	6.0	10	4.3	2.0	1.60 (242)	38.3
<b>GZrTPh35</b> (318)	1.96		19.67 (1.61)	10.37 (52.7)	1.3	124 (11.9)	6.0	8	3.7	1.4	1.96 (222)	37.5
<b>GZrTPh60</b> (409)	2.65	86.1 (87)	26.59 (1.53)	15.56 (58.5)	0.6	74 (4.7)	2.0	4	1.9	0.7	4.92 (333)	41.6
<b>AZrTPhOH65</b> (415)	1.88	422.8 (74)	29.03 (1.42)	18.16 (62.5)	1.5	190 (10.5)	4.7	8	3.6	1.8	2.15 (389)	44.5
<b>AZrTPhH65</b> (399)	1.93	383.8 (63)	29.81 (1.33)	18.93 (63.5)	0.8	100 (5.3)	2.0	4	1.7	1.0	4.29 (405)	45.1
<b>AZrTPhMe65</b> (404)	1.87	411.1 (79)	28.88 (1.39)	18.00 (62.3)	1.4	173 (9.6)	3.3	6	2.4	1.8	2.29 (385)	44.3

<sup>a</sup> Claves: **AZr**:  $\alpha$ -ZrP; **BPh**: 4,4'-bifenilbifosfonato; **TPh**: 4,4''-p-terfenilbifosfonato; **H**: fosfito; **Me**: metilfosfonato; **OH**: fosfato; **número**: nivel de incorporación de los fosfonatos (%); las demás notas al pie de son idénticas a las de la Tabla 1(F).

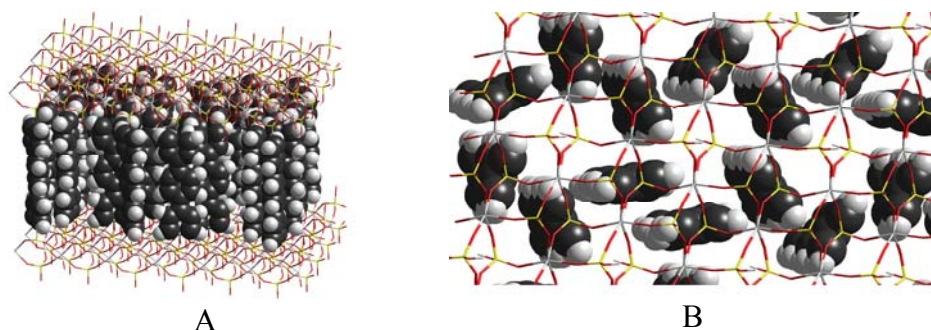


**Figura 9(F).** Isothermas de fisisorción de  $H_2$  de los materiales **AZrTPhH65** (azul), **AZrTPhMe65** (verde), **AZrTPhOH65** (negro) y **AZrBPhOH70** (rojo)

En la Tabla se han incluido los materiales de partida (**GZrBPh60** y **GZrTPh60**) que, como se discutió algo más arriba y en el capítulo de Síntesis y Caracterización, no son verdaderamente pilareados y las cadenas de polifenilbisfosfonato están imbricadas (Figura 6(F)). También hemos incluido los materiales **GZrBPh30** y **GZrTPh35** que, al tener un nivel de intercambio menor, sí son verdaderamente pilareados.

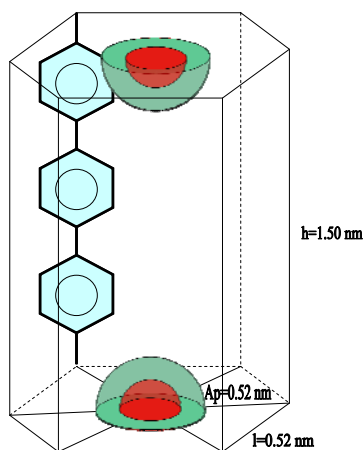
Antes de comenzar la discusión de los valores de la Tabla es necesario recordar que el ácido hipofosforoso, con sólo dos oxígenos, no se puede incluir en una lámina de tipo  $\alpha$ -ZrP. Por ello las fases provenientes de la reacción con este ácido llevan incluido "OH" en el acrónimo, indicando así que el material correspondiente está constituido por fosfonato y fosfato ácido exclusivamente (ver el esquema del encabezado de la Tabla 6(F)). Las fases que contienen **H** y **Me** en sus acrónimos son las producidas con el concurso de los ácidos fosforoso y metilfosfónico, respectivamente, que al tener tres oxígenos sí pueden formar parte de las láminas  $\alpha$ -ZrP.

Desde el punto de vista estructural, los materiales **AZr** tienen un grado de incorporación de fosfonatos de aproximadamente 40 cadenas de polifenilo por  $FM_{60}$ , que es la cantidad máxima sugerida por los modelos moleculares teniendo en cuenta el área disponible alrededor de los átomos de fósforo de la fase  $\alpha$  y el área en sección horizontal de las cadenas de polifenilo. La Figura 10(F) muestra dos puntos de vista de los modelos ideales calculados para la serie **TPh**.



**Figura 10(F).** Modelos idealizados de la serie **AZrTPh**: A) vista lateral; B) vista superior.

Los modelos de la Figura 10(F) muestran una disposición ideal de las 40 cadenas de polifenilbisfosfonato entre las superficies de las caras enfrentadas de dos láminas consecutivas. Como en ellas existen 60 puntos posibles de anclaje, el número de disposiciones viables es extremadamente elevado. Sabiendo que hacemos una enorme simplificación estructural, hemos tomado una de las celdas del “panal de abejas” de la Figura 10(F) B para que se entiendan mejor las diferencias que existen entre los materiales, dependiendo del ácido utilizado en la isomerización. La Figura 11(F) muestra un esquema de una de estas celdas para la serie **TPh**.



**Figura 11(F).** Esquema del poro hexagonal en estudio (se han omitido las cinco cadenas de terfenilo que estarían paralelas a la dibujada en cada uno de los vértices).



Según este esquema, los materiales **OH**, **H** y **Me** se diferenciarían exclusivamente en contener un grupo OH, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo en el “suelo y techo” del poro hexagonal (semiesferas de color), delimitado por seis cadenas de polifenilo.

Una vez hechas estas puntualizaciones estructurales, podemos entrar a discutir la Tabla 6(F). En primer lugar puede verse que la transformación de los materiales **GZrBPh60** y **GZrTPh60** (con una capacidad respectiva de almacenar H<sub>2</sub> del 0.4 y 0.6% en peso) en los correspondientes **AZr** da lugar a un aumento sustancial (entre 0.8 y 1.5%) de esa capacidad. La razón de este aumento debe atribuirse a la transformación de un material inicialmente imbricado en otro con verdaderas columnas y poros como el de la Figura 11(F). Si comparamos con los materiales **GZrBPh30** y **GZrTPh35**, que sí eran pilareados, el aumento de capacidad es más pequeño (aproximadamente de 1.4 a 1.5%), lo que pone de manifiesto que la presencia de verdaderas columnas, ya sea en materiales de tipo  $\alpha$ - o  $\gamma$ -ZrP, es esencial para dar lugar a una fisisorción de hidrógeno razonable.

Los materiales **AZrBPhOH70** y **AZrTPhOH65** tienen parámetros semejantes en lo que se refiere a la fisisorción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, existen algunas diferencias que pueden ser instructivas. Por ejemplo, la pendiente de inicio de la curva de fisisorción del primero ( $6 \cdot 10^{-3} \%H_2 \cdot \text{Torr}^{-1}$ ) es mayor que la del segundo ( $4.7 \cdot 10^{-3} \%H_2 \cdot \text{Torr}^{-1}$ ). Esto se traduce en una energía de interacción mayor entre las primeras moléculas de H<sub>2</sub> y el material **AZrBPhOH70** que, a 15 Torr, se estima es capaz de albergar 10 moléculas de gas por FM<sub>60</sub>, aun a pesar de que el volumen del poro debe ser menor que en el material **AZrTPhOH65**, simplemente porque este último tiene la cadena orgánica más larga. Sin embargo, las pendientes finales de la curva son mucho más parecidas ( $2 \cdot 10^{-3}$  y  $1.8 \cdot 10^{-3} \%H_2 \cdot \text{Torr}^{-1}$ ). Como consecuencia de ello y del hecho de que el material **AZrTPhOH65** tiene lógicamente más espacio accesible (18.16 nm<sup>3</sup> por FM<sub>60</sub>) que su homólogo **AZrBPhOH70** (11.32 nm<sup>3</sup> por FM<sub>60</sub>), la cantidad de H<sub>2</sub> que podrá almacenar el primero en el punto de saturación es mayor (44.5 g/L) que la del segundo (38.3 g/L), a una presión previsible tan sólo ligeramente superior a 2 atm. Se recuerda que esa cantidad de hidrógeno en un recipiente vacío a 77K ejerce una presión superior a 140 atm.

La influencia de tener grupos OH, H y Me en el “suelo y techo” de los poros (Figura 11(F)) la hemos estudiado en la serie **TPh**. Los mejores parámetros de fisisorción se obtienen para el material **OH**

(1.5%), seguido muy de cerca por el **Me** (1.4%). Sin embargo, la pendiente de la isoterma de fisisorción es más grande en el primer caso ( $4.7 \cdot 10^{-3} \%H_2 \cdot \text{Torr}^{-1}$ ) que en el segundo ( $3.3 \cdot 10^{-3} \%H_2 \cdot \text{Torr}^{-1}$ ), lo que sugiere que la presencia del grupo OH, más polar, favorece la interacción de las primeras moléculas de  $H_2$  (3.6 KJ/mol) en comparación con un grupo Me (2.4 KJ/mol). Este efecto favorecedor de la polaridad se confirma al observar que el material **H**, con un volumen accesible por  $FM_{60}$  ligeramente mayor ( $18.93 \text{ nm}^3$ ) que sus homólogos **OH** ( $18.16 \text{ nm}^3$ ) y **Me** ( $18.00 \text{ nm}^3$ ), sólo es capaz de albergar un 0.8% de  $H_2$ , mostrando una pendiente de inicio de la fisisorción ( $2 \cdot 10^{-3} \%H_2 \cdot \text{Torr}^{-1}$ ) y una energía de interacción (1.7 KJ/mol) mucho menores que la de sus compañeros de serie.

En definitiva, un mayor volumen y, sobre todo, una mayor polaridad de los grupos de fósforo en el suelo y techo de los poros interlaminares, favorecen la fisisorción de hidrógeno. Por ello decidimos cambiar los grupos OH ácidos de los materiales  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP por iones  $Li^+$ , muy polarizantes, como último ensayo de este trabajo en lo que se refiere a los materiales derivados de Zr. Los resultados se resumen en el apartado siguiente.

COMPUESTOS DE ZIRCONIO. EFECTO DE LA PRESENCIA DE  $\text{Li}^+$ 

Dentro del objetivo propuesto de modificar la superficie interna del material después de que éste ha sido sintetizado y caracterizado, hemos llevado a cabo el reemplazo  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  mediante la sencilla neutralización cuidadosa con  $\text{LiOH}$  (ver Síntesis y Caracterización) de al menos un representante de cada serie de materiales de la Tablas 3 y 6(F). Los resultados se encuentran en la Tabla 7(F) y las isothermas en la Figura 12(F).

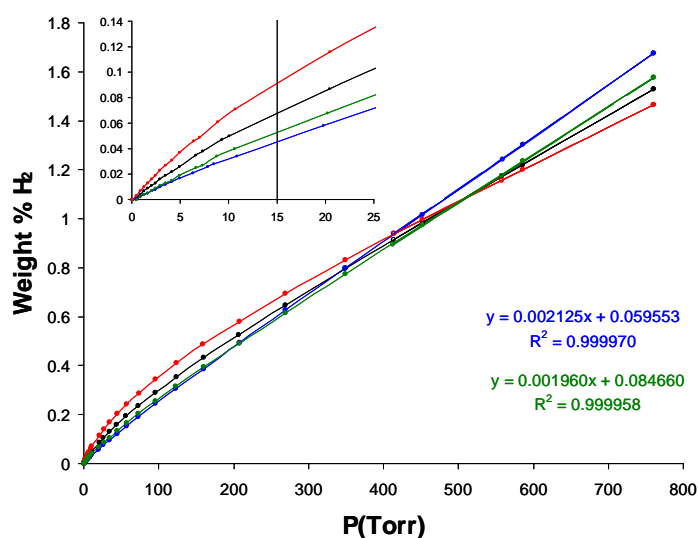
**Tabla 7(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para algunos de los materiales de intercambio topotático de las Tabla 3 y 6(F) en los que se han reemplazado los hidrógenos ácidos por  $\text{Li}^+$ .

Material (PM g/mol)	d	Area BET (%int)	Volumen		800 Torr		15 Torr			500-800 Torr	Saturación	
			Total (D)	Acces. (%)	%H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend.	H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub>	$\Delta H_{fis}$	Pendiente	P <sub>sat</sub> (H <sub>2</sub> /FM <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>GZrBPh40</b> (312)	1.73	58 (69)	17.36 (1.79)	8.59 (49.5)	0.8	76 (8.8)	5.3	8	3.4	0.8	2.93 (184)	35.2
<b>GZrBPh40Li</b> (322)	1.70	85 (68)	17.06 (1.88)	8.29 (48.6)	0.9	83 (10.06)	4.7	7	3.1	0.9	2.39 (178)	34.6
<b>GZrTPH40</b> (396)	2.20	85 (87)	22.08 (1.79)	12.43 (56.3)	0.7	87 (7.0)	2.0	4	3.3	0.9	3.32 (266)	40.0
<b>GZrTPH40Li</b> (377)	2.39	174 (61)	23.98 (1.57)	14.34 (59.8)	0.8	89 (6.19)	6.7	11	4.6	0.7	4.44 (307)	42.5
<b>GZrBPht35</b> (307)	1.95	157 (93)	19.57 (1.56)	10.79 (55.2)	1.3	117 (10.8)	7.3	8	5.9	1.3	2.26 (231)	39.2
<b>GZrBPht35Li</b> (317)	1.91	225 (97)	19.17 (1.65)	8.77 (54.2)	0.6	59 (3.10)	7.1	10	4.3	0.5	5.77 (223)	38.6
<b>GZrTPHdt30</b> (322)	2.56	182 (93)	25.69 (1.25)	16.32 (63.5)	1.1	103 (6.3)	4.0	6	2.6	1.2	3.79 (349)	45.1
<b>GZrTPHdt30Li</b> (334)	2.62	226 (96%)	26.29 (1.27)	9.37 (64.4)	0.7	67 (2.56)	4.9	7	3.2	0.6	7.18 (362)	46.8
<b>AZrBPhOH70</b> (366)	1.36	568 (94)	21.00 (1.73)	11.32 (53.9)	1.5	161 (14.2)	6.0	10	4.3	1.6	1.60 (242)	38.3
<b>AZrBPhOLi70</b> (369)	1.38	227 (90)	21.31 (1.73)	11.63 (54.6)	1.6	175 (15.0)	3.3	6	2.5	2.0	1.45 (249)	38.8
<b>AZrTPH65</b> (415)	1.88	423 (74)	29.03 (1.42)	18.16 (62.5)	1.5	190 (10.5)	4.7	8	3.6	1.8	2.15 (389)	44.5
<b>AZrTPHOLi65</b> (419)	1.85	229 (69)	28.57 (1.46)	17.70 (61.9)	1.7	211 (11.9)	3.3	6	2.5	2.1	1.82 (379)	44.0

Como era previsible, el cambio  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  no produce ninguna variación significativa de las distancias interlaminares, aunque sí en las áreas específicas que crecen en las fases **GZr** y se hacen inferiores en las **AZr**. Este diferente comportamiento de las dos grandes series de materiales, de tipo  $\gamma$ - y  $\alpha$ -ZrP, no se refleja en la fisisorción de hidrógeno ya que la presencia de  $\text{Li}^+$  mejora en aproximadamente un 10-15% la cantidad máxima albergada a 800 Torr y 77K en **AZr** y en los materiales **GZr** con imbricación (series **BPh** y **TPh**), mientras que en los **GZr** con verdaderos pilares (materiales con columnas que poseen triples enlaces, **BPht** y **TPhDt**) se observa un claro empeoramiento de hasta un 50% de media.

Lo que sucede al comienzo de la curva de fisisorción es aun más desconcertante. En los materiales **GZr** con imbricación hay división en los efectos ya que el material **BPh** muestra un ligero empeoramiento

de la interacción (de 3.4 a 3.1 KJ/mol) mientras que en el material **TPh** sucede lo contrario, siendo la diferencia mucho más grande (de 3.3 a 4.6 KJ/mol). En los materiales **GZr** con verdaderos pilares la presencia de  $\text{Li}^+$  no muestra una tendencia clara ya que en la serie **BPh** la energía de interacción disminuye (de 5.9 a 4.3 KJ/mol) y en la **TPhDt** aumenta (de 2.6 a 3.2 KJ/mol). En las series **AZr** la presencia de  $\text{Li}^+$  provoca una clara disminución de la energía de interacción de la fisisorción de las primeras moléculas de  $\text{H}_2$  con los materiales.



**Figura 12(F).** Isothermas de fisisorción de  $\text{H}_2$  de los materiales **AZrTPhOH65** (negro), **AZrTPhOLi65** (azul), **AZrBPhOH70** (rojo) y **AZrBPhOLi70** (verde)

Por tanto, es difícil de decir cuál es el efecto del  $\text{Li}^+$  en estos materiales. Pero quedémonos con el hecho de que en aquellos casos donde la fisisorción es elevada (1.5% en las series **AZr**), la presencia de  $\text{Li}^+$  mejora la cantidad de  $\text{H}_2$  fisorbido (hasta 1.7%). A la presión de 800 Torr y 77K, en los materiales **AZrBPhOLi70** y **AZrTPhOLi65** se llega a densidades de 15.0 y 11.9 moléculas de  $\text{H}_2$  por  $\text{nm}^3$  de espacio accesible, lo que es más de la mitad de la densidad de este elemento en su estado líquido. Esta proximidad a la densidad de saturación hace que se estime que ésta se pueda producir a presiones inferiores a 2 atm y, en el caso del material **AZrTPhOLi65**, esto supondría la posibilidad de almacenar hasta 44 g de  $\text{H}_2$  por litro de volumen total, lo que creemos es un resultado excelente.

Para terminar este apartado puede resultar instructivo comparar los resultados de los materiales **AZrBPhOLi70** y **AZrTPhOLi65** y los obtenidos en la bibliografía para una serie de estructuras IRMOF (ver

la Introducción). A este efecto hemos reunido en la Tabla 8(F) los parámetros que se indican.

**Tabla 8(F).** Comparación de los resultados de la fisisorción de hidrógeno entre los materiales de este trabajo que mejor resultado han dado y varios IRMOF (ver texto).

Material	área específica (m <sup>2</sup> /g)	V poro calc. (nm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	Datos a 1 atm y 77K					P=nRT
			%H <sub>2</sub> peso	g/L	Moléculas de H <sub>2</sub> /Poro	Densidad de ocupación (Moléc/nm <sup>3</sup> )	Moléculas de H <sub>2</sub> /Fórmula molecular	
<b>IRMOF-6</b>	>1500	1.74	1.48	11	6	4	6.2	35
<b>IRMOF-9</b>	>1500	4.65	1.17	4	6	1	5.8	13
<b>IRMOF-20</b>	>1500	2.50	1.35	8	6	3	6.4	26
<b>AZrTPhOLi65</b>	229	0.18	1.68	27	19	12	3.5	85
<b>AZrBPhOLi70</b>	227	0.11	1.58	30	25	15	2.9	95
<b>H<sub>2</sub> Gas (1atm, 77K)</b>	---	---	---	---	---	0.11	---	---
<b>H<sub>2</sub> Líquido (20K)</b>	---	---	---	---	---	21.4	---	---

<sup>a</sup> Cálculos realizados a partir de modelos moleculares en Hyperchem.

En primer lugar debemos resaltar que todos los materiales de la Tabla muestran valores de fisisorción de hidrógeno similares, entre 1.2 y 1.7% en peso. Queremos demostrar con esta sencilla comparación que la sola utilización de este parámetro para describir la bondad de un material para almacenar hidrógeno resulta muy engañosa. Todo depende de la densidad del material.

En pocas palabras, almacenamientos del orden de 1.5% en peso en materiales tan poco densos como los IRMOF, con áreas específicas enormes y volúmenes de poro muy superiores al nm<sup>3</sup>, equivalen a cantidades de 8-11 g de H<sub>2</sub> por litro de material, lo que es una capacidad muy pobre. Pero lo que es más, el número de moléculas de H<sub>2</sub> que se estima reside en cada poro (aproximadamente 6) resulta realmente pequeño, incluso ridículo si se considera el gran tamaño del poro. La densidad de ocupación (1-4 moléculas de H<sub>2</sub> por nm<sup>3</sup>) resulta así muy alejada de la del hidrógeno líquido, una meta muy deseable a conseguir a la temperatura más alta posible.

Sin embargo, un almacenamiento en peso de 1.5% en nuestros materiales, mucho más densos, con un área específica mucho más limitada y con un volumen de poro mucho menor, supone capacidades de unos 30 g/L de H<sub>2</sub> a 77K y 1 atm, lo que está cerca de los valores requeridos por los organismos internacionales para el 2010. Por otra parte, esto supone albergar del orden de 20-25 moléculas por poro, alcanzándose una densidad mayor de la mitad del hidrógeno líquido. Por último, nótese que las cantidades de H<sub>2</sub> almacenadas en 1 L de material a 77K y 1 atm sólo se podrían contener en un recipiente vacío a una presión de unas 90 atm.

## COMPUESTOS DE ALUMINIO

Como se ha indicado en el capítulo de Síntesis y Caracterización, el tratamiento en autoclave a 185°C de fosfonatos o mezclas de fosfonatos y ácido fosforoso con  $\text{AlCl}_3$  en agua/acetona u otros disolventes, da lugar a materiales del tipo  $\text{Al}_2(\text{RPO}_3)_3(\text{HPO}_3)_x$ . Los datos estructurales disponibles para estos materiales sugieren la formación de arquitecturas tubulares, cuya estructura interna no está bien determinada.

**Tabla 9(F).** Resultados de la fisisorción de hidrógeno para los materiales derivados de aluminio.

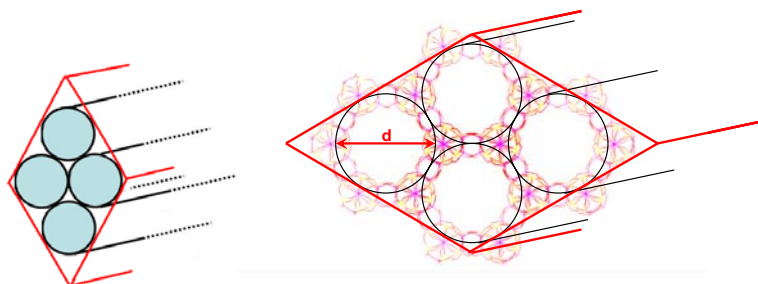
Material <sup>a</sup> [cadena] (PM g/mol)	Area BET <sup>c</sup> (%int.)	Volumen		800 Torr		15 Torr			500-800 Torr		Saturación	
		Total <sup>d</sup> (D)	Acces. <sup>e</sup> (%)	%H <sub>2</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> /Al <sub>60</sub> <sup>g</sup> (H <sub>2</sub> /nm <sup>3</sup> )	Pend.	H <sub>2</sub> /Al <sub>60</sub> <sup>g</sup>	$\Delta H_{\text{f/s}}$ <sup>h</sup>	Pendiente <sup>i</sup>		P <sub>sat</sub> <sup>j</sup> (H <sub>2</sub> /Al <sub>60</sub> ) <sup>k</sup>	H <sub>2</sub> (g/L)
<b>UAM-116</b> <b>[BPhM]</b> (751)	33 (0)	24.36 (1.36)	7.00 (25.4)	0.3	35 (5.0)	0.7	1	<1.2	0.4		4.42 (150)	20.5
<b>UAM-150</b> <b>[BPh]</b> (1038)	168 (57)	21.47 (1.20)	8.00 (37.2)	0.9	72 (9.0)	7.3	9	5.2	0.7		3.25 (171)	26.5
<b>UAM-151</b> <b>[BPh]</b> (990)	294 (63)	21.47 (1.17)	8.49 (39.6)	1.1	83 (9.8)	9.3	11	6.6	0.9		3.00 (182)	28.1
<b>UAM-169</b> <b>[BPh]</b> (990)	292 (39)	21.47 (1.17)	8.49 (39.6)	1.2	88 (10.4)	10.0	11	7.1	0.9		2.81 (182)	28.1
<b>UAM-153</b> <b>[BPh]</b> (953)	365 (58)	21.47 (1.14)	8.87 (41.3)	1.6	121 (13.6)	9.3	10	6.6	1.7		1.73 (190)	29.3
<b>UAM-305</b> <b>[TPh]</b> (1266)	328 (75)	31.86 (0.99)	24.13 (47.4)	0.9	81 (5.4)	8.1	12	5.8	0.5		7.40 (323)	33.6
<b>UAM-175</b> <b>[TPh]</b> (1219)	364 (42)	31.86 (0.95)	15.81 (49.6)	1.0	60 (5.8)	8.1	11	5.8	0.7		6.01 (338)	35.3
<b>UAM-275</b> <b>[TPh]</b> (1219)	328 (75)	24.86 (1.11)	11.4 (41.4)	0.9	51 (6.8)	8.0	11	5.7	0.5		4.28 (243)	32.5
<b>UAM-180</b> <b>[TPh]</b> (990)	209 (27)	24.96 (1.00)	12.00 (48.1)	1.2	92 (7.7)	9.3	10	6.6	1.3		3.87 (257)	34.2
<b>UAM-276</b> <b>[TPh]</b> (1185)	284 (65)	24.86 (1.08)	11.9 (43.5)	0.9	57 (7.0)	7.3	10	5.2	0.8		3.24 (255)	34.1

<sup>a</sup> Claves: **BPhM**: 4-bifenilfosfonato; **BPh**: 4,4'-bifenilbisfosfonato; **TPh**: 4,4''-p-terfenilobisfosfonato; **UAM-116**:  $\text{Al}_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{PO}_3)_3$ ; **UAM-150**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_3$ ; **UAM-151**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}$ ; **UAM-169**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.78}(\text{HPO}_3)_{0.44}$ ; **UAM-153**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.63}(\text{HPO}_3)_{0.74}$ ; **UAM-305**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_3$ ; **UAM-175 y 275**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}$ ; **UAM-180**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.78}(\text{HPO}_3)_{0.44}$ ; **UAM-276**:  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.64}(\text{HPO}_3)_{0.72}$ ; <sup>c</sup> Método Brunauer-Emmett-Teller (ver Parte Experimental) en  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ; (% int.): porcentaje de área interna sobre el total. Las demás notas al pie de son idénticas a las de la Tabla 1(F).

La Tabla 9(F) recoge los datos de fisisorción de hidrógeno para los materiales de Al estudiados. Se han ordenado de una forma similar a la utilizada para los compuestos de Zr.

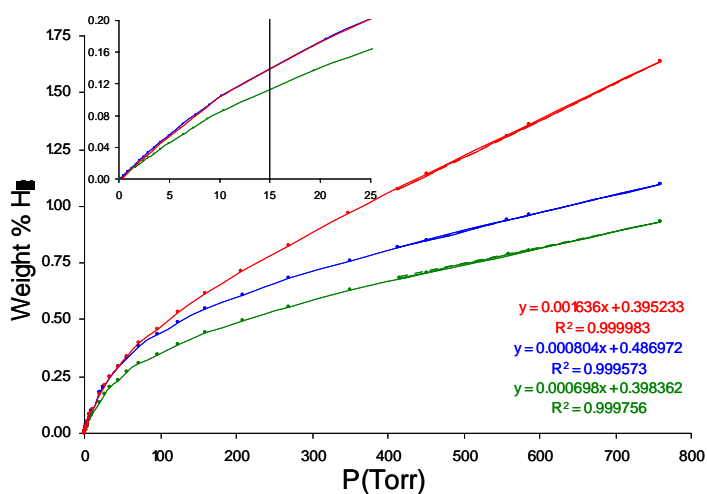
Los volúmenes total y accesible se han estimado como se explica detalladamente en la Parte Experimental, suponiendo una estructura tubular modelo como la indicada en la Figura 13(F). Aunque

con muchas más incertidumbres que en el caso de los derivados de Zr laminares, estas estimaciones nos permiten realizar una mejor discusión de los resultados de fisisorción de hidrógeno.

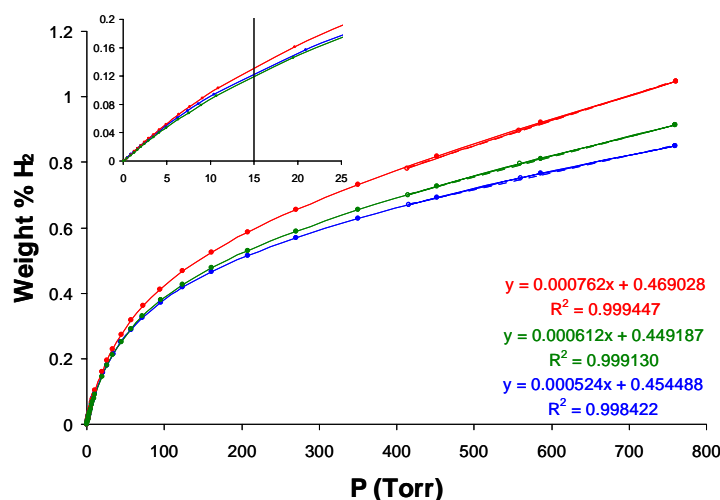


**Figura 13(F).** Modelo esquemático utilizado para calcular los volúmenes total y accesible de las estructuras de aluminio (ver texto).

Independientemente de estas consideraciones de volumen, lo primero que llama la atención es la elevada pendiente del inicio de las isothermas, en comparación con los materiales de Zr. Este hecho es patente de forma visual al inspeccionar las Figuras 14 y 15(F). Esto quiere decir que las primeras moléculas de  $H_2$  tienen una interacción más favorable con los fosfonato de aluminio que en el caso del Zr. Esto podría ser debido a la presencia de átomos de Al con su coordinación insatisfecha, lo que es muy improbable en los compuestos de Zr.



**Figura 14(F).** Isothermas de fisisorción de  $H_2$  de los materiales **UAM-150** (verde), **151** (azul) y **153** (rojo)



**Figura 15(F).** Isotermas de fisiorción de  $H_2$  de los materiales **UAM-305** (azul), **275** (verde) y **276** (rojo)

Hemos ordenado los compuestos de la Tabla 9(F) en tres grandes grupos. El primero, con sólo un representante (**UAM-116**) proviene de la reacción con bifenilmonofosfonato. El segundo (**UAM-150-171**) y tercer grupos (**UAM-175-305**) están constituidos por los materiales con bifenil- y terfenilbisfosfonato, respectivamente. En cada grupo los materiales se han ordenado de forma que al descender en la tabla la cantidad de fosfito incorporado a la matriz aumenta. Así, los materiales **UAM-116**, **150** y **305** no contienen fosfito y a partir de ellos hacia abajo en cada serie la cantidad de fosfito va aumentando respecto de los cuatro átomos de Al de la fórmula molecular en la proporción 0.42 (**UAM-151**, **175** y **275**), 0.44 (**UAM-180**), 0.72 (**UAM-276**) y 0.74 (**UAM-153**).

Los resultados indican, en primer lugar, que la utilización de bisfosfonatos es fundamental para conseguir una fisiorción de hidrógeno razonable ya que el material **UAM-116** muestra un comportamiento muy pobre.

En la serie derivada del bifenilbisfosfonato la fisiorción de  $H_2$  a 800 Torr y 77K comienza en 0.9% en peso (**UAM-150**) y aumenta de forma gradual a medida que lo hace el contenido en fosfito hasta llegar a 1.6% (**UAM-153**). Las energías de interacción en los primeros 15 Torr de la isoterma se estima que deben estar en la cercanía de los 7 KJ/mol, las más altas registradas por nosotros, sin observarse ninguna variación digna de mención al variar la cantidad de fosfito. Esto refuerza la idea de que la energía de interacción está gobernada por el



Al cuya cantidad se mantiene constante en todos los materiales. El estado de coordinación más estable del aluminio es el octaédrico, por lo que es probable que las primeras moléculas de  $H_2$  se depositen cerca de los aluminios tetraédricos completando así su coordinación. Sin embargo, a pesar de estos excelentes parámetros, la pendiente final de la curva es relativamente baja y sugiere que la interacción se debilita rápidamente. Es por ello por lo que estos materiales parecen no ser capaces de llegar a niveles de fisisorción de hidrógeno tan altos como los mejores materiales de Zr.

En lo que respecta a los materiales derivados de terfenilbisfosfonato, las variaciones de la fisisorción a 800 Torr y 77K respecto de la cantidad de fosfito son menos claras. Esto podría explicarse asumiendo que el material sin fosfito (**UAM-305**) y con la cadena orgánica más larga, ya está en el umbral de volumen accesible adecuado para una fisisorción de hidrógeno aceptable. La proporción creciente de fosfito debe aumentar aún más el volumen accesible pero a costa de hacer los poros más grandes (ver Síntesis y Caracterización) y de disminuir la interacción por confinamiento de las moléculas de hidrógeno fisisorbidas por encima de los 15 Torr. Sin embargo, la energía de interacción por debajo de esa presión se mantiene en unos valores casi tan altos como los de la serie derivada de bifenilo, lo que refuerza la responsabilidad de los átomos de Al comunes a todas las estructuras.



**CONCLUSIONES PARTICULARES**

## Compuestos de Zirconio:

1. Se han sintetizado con pleno éxito una serie de materiales derivados de fosfato de zirconio atendiendo a criterios de diseño en función del objetivo de someterlos a prueba respecto de la fisisorción de hidrógeno.
2. Utilizando las técnicas analíticas necesarias y las técnicas de simulación apropiadas los materiales se han caracterizado completamente.
3. La reacción con ácidos hipofosforoso, fosforoso y metilfosfónico de las fases  $\gamma$ -ZrP ha dado resultados diferentes dependiendo de la presencia o ausencia de defectos en la estructura de pilares:

## a. Sin defectos

Se obtienen materiales de tipo  $\gamma$ -ZrP en los que los fosfatos superficiales remanentes se han intercambiado por hipofosfito, fosfito y metilfosfonato, respectivamente. Este es el proceso habitual observado por nosotros en el pasado, en otros materiales relacionados.

## b. Con defectos

Se obtienen materiales de estructura  $\alpha$ -ZrP que incorporan en la red inorgánica fosfato, fosfito y metilfosfonato, respectivamente, además de los bisfosfonatos que forman pilares sin defectos. Este proceso de isomerización es inédito ya que no ha sido observado con anterioridad ni por nosotros ni en la bibliografía. Por otra parte, nunca se han descrito con anterioridad materiales de estructura  $\alpha$ -ZrP que alberguen en láminas grupos fosfato y arilfosfonato, los compuestos descritos hasta el momento poseen fosfatos y arilfosfonatos en caras opuestas de las láminas.

4. Las reacciones suaves de doble intercambio a las que nos referimos en el punto 3 de estas conclusiones, ya sea que produzcan o no la isomerización  $\gamma \rightarrow \alpha$ , permiten la modificación de la características químicas de los poros de la estructura cristalina. Este proceso de cambiar las propiedades de una

estructura cristalina preformada es muy difícil o imposible de llevar a cabo con otros materiales y nos concede una versatilidad sin parangón en la bibliografía.

#### Compuestos de Aluminio

5. Aunque sin los criterios de diseño con los que hemos preparado los compuestos de Zr, se han sintetizado diversos materiales de aluminio cuya estequiometría y estructura no había sido descrita antes en la bibliografía.
6. Aunque no en un proceso posterior a la formación de los cristales, con los compuestos de aluminio también hemos conseguido preparar una batería de materiales con características de porosidad y polaridad diferentes, haciendo reaccionar fosfonatos de bi- y terfenilo con  $\text{AlCl}_3$  y diversas proporciones de ácido fosforoso. Desgraciadamente, la estructura de estos materiales no ha quedado tan bien definida como en el caso de los de Zr. Lo que nos ha impedido realizar simulaciones estructurales con el detalle conseguido en los materiales de zirconio.

#### Fisisorción de hidrógeno

1. Hemos aportado pruebas experimentales que apoyan las conclusiones obtenidas del estudio detallado de la bibliografía disponible, sobre la naturaleza óptima de un material poroso adecuado para la fisisorción de hidrógeno eficiente. A saber:
  - a. Amplio volumen accesible pero en el rango de los microporos o ultramicroporos.

A este efecto es esencial la presencia de columnas rígidas que delimiten el espacio accesible. Esto se logra fácilmente, tanto en los materiales de Zr como de Al estudiados, mediante la utilización de bisfosfonatos derivados de polifenilo no flexible, unidos covalentemente a la red inorgánica.

- b. Una extensa superficie de contacto con una estructura molecular constituida por sistemas electrónicos conjugados del tipo grafeno, es decir, poliaromático.

En estudios anteriores hemos demostrado que la utilización de columnas flexibles de tipo etilenpolioxa, en los materiales de Zr, conduce a sólidos con un elevado grado de porosidad que puede modularse fácilmente mediante reacciones sencillas ácido-base. Sin embargo, estos materiales mostraron una fisisorción de hidrógeno despreciable, incluso menor que la fase inorgánica de partida. No obstante, los materiales con columnas rígidas poliaromáticas, ya sean derivados de Zr o Al, muestran niveles de fisisorción de hidrógeno muy superior a muchos de los publicados en la bibliografía.

c. Presencia de centros polarizantes como cationes litio.

Efectivamente nuestros resultados muestran que la presencia de litio mejora los niveles de fisisorción. Sin embargo, parece que para que el litio ejerza su efecto benefactor tiene que estar situado en poros del tamaño apropiado. Nuestro trabajo con las fases  $\alpha$ -ZrP y las columnas de bi- y terfenilo así parece sugerirlo.

d. Existencia de metales con centros de coordinación no saturados.

Las energías de interacción de las primeras moléculas de H<sub>2</sub>, estimadas por nosotros en los materiales de Al, son de las más altas encontradas en la literatura y sólo se pueden explicar mediante la nucleación de las moléculas de gas alrededor de átomos de Al con defectos de coordinación.

## CONCLUSIÓN FINAL

El almacenamiento de hidrógeno mediante técnicas de carga y descarga que impliquen procesos suaves y totalmente reversibles es una meta que, de lograrse, revolucionaría la sociedad en estos tiempos convulsos de crisis económica y energética. Aunque en otro orden, el cambio podría ser comparable al que ejerció el descubrimiento de los transistores o los polímeros. Sin duda, la fisisorción de hidrógeno en matrices porosas cumple teóricamente con los requisitos para lograr esa meta. Prueba de ello es la enorme cantidad de grupos de investigación en todo el mundo que están tratando de cumplir el objetivo. Sin embargo, es significativo que, a pesar precisamente de

ese elevado esfuerzo, los resultados a lo largo de los últimos diez años no hayan sido suficientemente buenos. Todavía se desconoce cómo conseguir una energía de interacción de las moléculas de hidrógeno en el entorno de los 25 KJ/mol. La experiencia acumulada por nosotros no permite vislumbrar ese logro en el futuro inmediato. Mediante interacciones "clásicas" parece imposible alcanzar esa energía. Es necesario, por tanto, un cambio de paradigma en este campo.

***PARTE EXPERIMENTAL***





## GENERAL

Los reactivos empleados y los productos iniciales han sido suministrados por Aldrich o Fluka, salvo el 4,4''-diiodo-*p*-terfenilo,<sup>1</sup> el 1,4-dietinilbenceno<sup>2</sup> y el 4,4'-(1,4-fenilen)dipiridina.<sup>3</sup>

El seguimiento de las reacciones se efectúa por cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios de gel de sílice de 0.2 mm de espesor (Merck-60 230-400 mesh). Las cromatografías en columna se realizan con gel de sílice (Merck, 230-400 mesh ASTM). El eluyente se indica en cada caso.

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN se realizaron en los equipos Bruker AV-300 (300 y 75 MHz, respectivamente), a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm, relativos al disolvente empleado. Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido se realizaron en un equipo Bruker AV-400 WB en el *Servicio Interdepartamental de Investigación* (SIdI) de la UAM.

Los espectros de masas se han realizado en el SIdI y en el servicio de espectroscopía de masas de la Universidad de Agricultura y Mecánica de Texas (TAMU) por medio de diferentes técnicas de ionización (EI, FAB, ESI, APCI).

Los análisis elementales se realizan con un analizador elemental LECO CHNS-932 en el SIdI, UAM.

Los espectros de difracción de Rayos X en polvo se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker-AXS D8 en el departamento de Química de la Universidad de Agricultura y Mecánica de Texas (TAMU) y en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO Detector X`celerator en el SIdI, UAM.

Los análisis termo gravimétricos se han realizado en un equipo TA instrument TGA Q 500 con una velocidad de calefacción de 5°C/min. Las curvas DTG se han calculado en el mismo equipo. Se ha

---

<sup>1</sup> Unroe, M.R.; Reinhardt, B.A., **One pot synthesis of p-polyphenyls via the intramolecular cyclization of 3-(dimethylamino)hex-5-en-1-yne**, *Synthesis*, **1987**, *11*, 981.

<sup>2</sup> Polyansky, D.E.; Danilov, E.O.; Voskresensky, S.V.; Rodgers, M.A.J.; Neckers, D.C., **Delocalization of Free Electron Density through Phenylene-Ethynylene: Structural Changes Studied by Time-Resolved Infrared Spectroscopy**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13452.

<sup>3</sup> Fujita, M.; Oka, H.; Ogura, K., **Palladium(0)/LiCl promoted cross-coupling reaction of (4-pyridyl)stannanes and aromatic bromides: easy access to poly(4-pyridyl)-substituted aromatics**, *Tetr. Lett.*, **1995**, *36*, 5247.

utilizado un equipo del mismo modelo tanto en el Departamento de Química de la TAMU como en el SIdI.

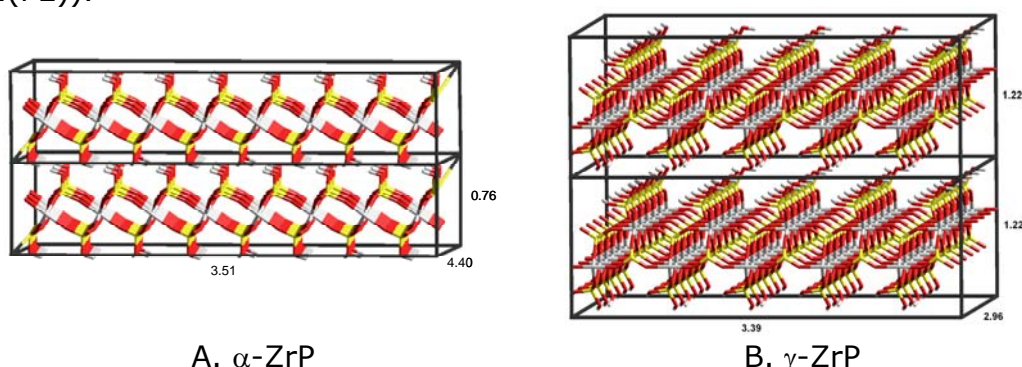
Los análisis de ICP-MS se han realizado en un equipo Perkin-Elmer Sciex Elan 6000 en el SIdI, UAM.

Los estudios de porosidad y porosimetría, junto con los valores de fisisorción de  $H_2$  a baja presión se han realizado con un equipo ASAP2020 de Micromeritics, cuyo manejo y posibilidades serán explicados brevemente en un próximo epígrafe.

## MÉTODOS DE CÁLCULO Y SIMULACIÓN DE ESTRUCTURAS

Para realizar las simulaciones y los cálculos volumétricos moleculares correspondientes a esta memoria se ha hecho uso del programa HyperChem.<sup>4</sup> Con él se han simulado las estructuras de tipo  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP, utilizando las coordenadas de sus celdas unidad que se encuentran en la bibliografía, deducidas de los estudios de monocristal y por refinamiento Rietveld de los espectros de difracción de rayos x de policristal, respectivamente.<sup>5</sup>

Como estructura modelo de una lámina hemos simulado un fragmento que contiene 60 átomos de zirconio y que, por tanto, corresponde a las fórmulas moleculares  $[Zr(HPO_4)_2]_{60}$  y  $[Zr(PO_4)(H_2PO_4)]_{60}$  para las fases  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP, respectivamente (Figura 1(PE)).



**Figura 1(PE).** Modelos obtenidos mediante el programa Hyperchem de dos lamelas consecutivas de  $\alpha$ - y  $\gamma$ -ZrP conteniendo 60 átomos de Zr por cada lámina.

Hemos delimitado el contorno externo de las láminas, considerando el radio de van der Waals de los átomos, obteniendo áreas de 15.44 ( $\alpha$ ) y 10.03 ( $\gamma$ )  $nm^2$  y una separación entre las láminas

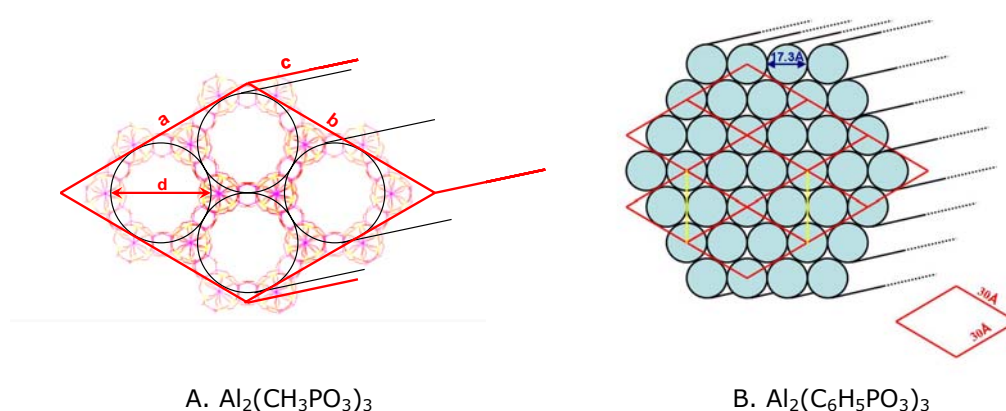
<sup>4</sup> Hyperchem 7.5 y 8.0, Hypercube Inc., <http://www.hyper.com/>

<sup>5</sup> <sup>a</sup>Clearfield, A.; Smith, D., **The Crystallography and Structure of  $\alpha$ -Zirconium Bis(monohydrogen ortophosphate) Monohydrate**, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 431. <sup>b</sup> Clearfield, A.; Poojary, D. M.; Shpeizer, B., **X-Ray Powder Structure and Rietveld Refinement of  $\gamma$ -Zirconium Phosphate,  $Zr(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$** , *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 111.

de 0.76 ( $\alpha$ ) y 1.22 ( $\gamma$ ) nm. Estas últimas se corresponden exactamente con las distancias interlaminares medidas experimentalmente en las fases nativas.

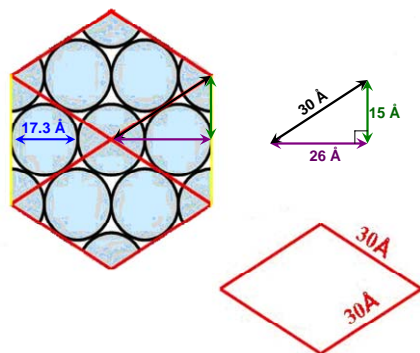
Cuando se introduce una sustancia orgánica entre las láminas, ya sea por intercalación o intercambio fosfato/fosfonato, la distancia interlaminar aumenta, según se deduce del estudio de los espectros de difracción de rayos x de policristal. En este caso el volumen total se estima teniendo en cuenta las áreas indicadas, multiplicadas por la distancia interlaminar experimental.

En el caso de los productos derivados de aluminio la estimación de los volúmenes ha sido algo más compleja. Para ello hemos utilizado como modelo la estructura conocida del  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$ , la cual se muestra en la Figura 2(PE).



**Figura 2(PE).** Imagenes esquemáticas de la estructura de los materiales indicados.

De este modo, hemos considerado un fragmento del material modelo correspondiente a 4 túbulos delimitados por un paralelepípedo. Las dimensiones del rombo han sido estimadas a partir del cálculo trigonométrico considerando que las reflexiones observadas en nuestros materiales son de origen hexagonal, tal y como ocurre en el  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$ . Teniendo en cuenta esta aproximación, podemos estimar el diámetro del tubo a partir de los valores obtenidos de la difracción de rayos x de policristal. En la Figura 3(PE) se muestran esquemáticamente los resultados de los cálculos para el caso del  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$ .



**Figura 3(PE).** Imagen ideal de los microtúbulos en una red hexagonal ( $a=b=3$  nm)

En la Figura 3(PE) se ha esquematizado una red hexagonal ideal con los parámetros aproximados vistos en el  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3$ . Gracias a esta Figura hemos podido estimar de manera aproximada los diámetros de los microtúbulos de los materiales sintetizados en el laboratorio, asumiendo que estas estructuras son comparables. Así, a partir de los datos de difracción de rayos x, hemos estimado que los ejes  $a$  y  $b$  de la red cristalina son de aproximadamente 3 nm. El cálculo de la apotema ( $Ap$ ) del hexágono nos da indirectamente el diámetro ( $d$ ) del tubo ( $Ap=1.5 \times d$ ).

A continuación se realiza la estimación del volumen del paralelepípedo que engloba tridimensionalmente cuatro de estos microtúbulos (Figura 2(PE) A), de manera semejante a como se trabajaba en las fases de fosfato de zirconio ya estudiadas. De igual modo a como ocurría entonces, hemos estimado para hacer los cálculos y que pudieran ser comparables, una superestructura que contenga 60 átomos del metal, en este caso aluminio. Los diámetros de los tubos y, por lo tanto, la superficie de los cilindros, donde se encuentran los átomos de aluminio en la estructura, dependen de la longitud del compuesto orgánico, tal y como se ha observado en los difractogramas de rayos X correspondientes. Asumiendo que las longitudes y ángulos de los enlaces P-O y Al-O no varían sustancialmente en todos los materiales, una mayor superficie en la pared de los cilindros debe de ir asociada con un incremento en el número de aluminios situados en la misma, con lo que sería necesario una menor longitud en el eje  $c$  de la Figura 2(PE) A para conseguir alcanzar los 60 átomos del modelo. Así, por ejemplo, para el  $[\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3]_{30}$ , hemos visto que el volumen paralelepípedo que delimita los cuatro tubos de la estructura representada es de  $22.45 \text{ nm}^3$  y que la longitud a lo largo del eje  $c$  en la Figura 2(PE) A es de 3.2

nm, mientras que en el caso del  $[\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_3]_{15}$ , el volumen estimado ha resultado de  $31.86 \text{ nm}^3$ , con un valor en *c* de 2.2 nm.

La herramienta "QSAR properties" del programa Hyperchem,<sup>6</sup> nos permite realizar el cálculo de los volúmenes de Van der Waals tanto de las redes de ZrP como de los restos orgánicos pertinentes a cada material considerado. La Tabla 1(PE) recoge los volúmenes ( $\text{nm}^3$ ) de las diversas estructuras, necesarios para las estimaciones volumétricas contenidas en las Tablas del capítulo de la Fisisorción de Hidrógeno.

**Tabla 1** (PE). Volúmenes calculados mediante la rutina QSAR del programa Hyperchem de las diversas subestructuras estudiadas en esta memoria.

Compuesto (Acrónimo)	Volumen de Van der Waals ( $\text{nm}^3$ )
$\alpha$ -ZrP $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]_{60}$ ( <b>AZr</b> )	6.38
$\gamma$ -ZrP $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_{60}$ ( <b>GZr</b> )	6.88
$[\text{Al}_2(\text{PO}_3)_3]_{30}$ ( <b>UAM</b> )	6.40
Pirazina ( <b>Pz</b> )	0.08
4,4'-Bipiridina ( <b>BPy</b> )	0.15
1,1'-Dimetil-4,4'-bipyridinio ( <b>PQT</b> )	0.19
4,4'-(1,4-Fenilen)dipiridina ( <b>PhDPy</b> )	0.22
Fenilfosfonato ( <b>PhM</b> )	0.09
4,4'-Bifenildifosfonato ( <b>BPh</b> )	0.16
4-Bifenilfosfonato ( <b>BPhM</b> )	0.16
4,4''- <i>p</i> -Terfenildifosfonato ( <b>TPh</b> )	0.23
4- <i>p</i> -Terfenilfosfonato ( <b>TPhM</b> )	0.23
Etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfonato ( <b>BPht</b> )	0.18
1,4-Fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfonato ( <b>TPhDt</b> )	0.28
Butilamina	0.09
Hexilamina	0.13
3,6,9,12-Tetraoxatetradecil-1,14-bisfosfonato ( <b>Ti</b> )	0.21
3,6,9,12,15,18,21-Heptaoxatricosil-1,23-bisfosfonato ( <b>H</b> )	0.34
Metilamonio ( <b>MA</b> )	0.04

Así, para obtener los volúmenes accesibles o vacíos en cada uno de los materiales estudiados únicamente se necesita detraer, del volumen total calculado anteriormente considerando la distancia interlamina experimental correspondiente, los volúmenes de Van der Waals de la estructura **AZr**, **GZr** o **UAM** que proceda en cada caso y del número apropiado de moléculas orgánicas, teniendo en cuenta el nivel de intercambio y/o intercalación deducido de los datos experimentales (RMN de sólidos, análisis elemental, TGA, etc.).

<sup>6</sup> <sup>a</sup> Bodor, N.; Gabanyi, Z.; Wong, C.K., A new method for the estimation of partition coefficient, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3783. <sup>b</sup> Gavezzotti, A. The calculation of molecular volumes and the use of volume analysis in the investigation of structured media and of solid-state organic reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5220.

Por ejemplo, en el caso del material **GZrTPhDt50** con una distancia interlaminar de 2.59 nm, el volumen total será el área de la lámina  $\gamma$  (10.03 nm<sup>2</sup>) multiplicado por 2.59 nm, es decir 25.99 nm<sup>3</sup>. A este valor hay que restar el volumen (ver Tabla 1(PE)) de los átomos de la fase **GZr** (6.88 nm<sup>3</sup>) y de los átomos correspondientes a 15 columnas de 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfonato (15·0.28 nm<sup>3</sup>) que es el número de ellas que debe haber respecto de la lámina modelo Zr<sub>60</sub>, considerando el 50% de intercambio fosfato/fosfonato. En definitiva, el valor del volumen accesible del material **GZrTPhDt50** se estima en 14.96 nm<sup>3</sup>.

A partir del volumen total estimado, del peso molecular de la fórmula llevada a Zr<sub>60</sub> y del número de Avogadro se puede obtener una estimación de la densidad de los materiales.

El valor de la cantidad de H<sub>2</sub> fisisorbido en la saturación se ha obtenido considerando como límite de la fisisorción la licuación del gas dentro de los microporos, tal y como ocurre en el estudio de las isothermas BET (ver más adelante). A partir del volumen accesible estimado en cada caso, puede obtenerse el valor del número de moléculas máximas que es capaz de alojar cada sistema sabiendo que la densidad del H<sub>2</sub> líquido es de 21.4 moléculas·nm<sup>-3</sup> (H<sub>2</sub>·nm<sup>-3</sup>). Así, una porción modelo Zr<sub>60</sub> del material **GZrTPhDt50**, con un volumen accesible estimado de 14.96 nm<sup>3</sup> (ver arriba), sería capaz de almacenar hasta un máximo de 320 moléculas de H<sub>2</sub> a la densidad del líquido, lo que equivale a 5.34 moléculas de hidrógeno por átomo de Zr.

De manera adicional puede estimarse el número de gramos de gas hidrógeno alojados por litro de material poroso utilizado, haciendo el cociente entre el número de moléculas almacenadas y el volumen total estimado para la estructura en estudio. Así, continuando con el material **GZrTPhDt50** como ejemplo, las 320 moléculas de hidrógeno (1.06x10<sup>-21</sup> g) que se estima podrían alojarse en los 25.99 nm<sup>3</sup> (25.99x10<sup>-24</sup> L) de volumen total, equivaldrían a una relación peso/volumen de 40.9 g·L<sup>-1</sup>.

Considerando el número máximo de moléculas de hidrógeno que cada material puede llegar a almacenar (ver arriba), hemos calculado la presión de saturación por extrapolación directa a partir de la pendiente obtenida en las isothermas entre las presiones de 500 y 800 mmHg. Así, en el material **GZrTPhDt50** que estamos utilizando como ejemplo, con una pendiente final de 0.8·10<sup>-3</sup> %H<sub>2</sub>·Torr<sup>-1</sup>

( $1.4 \cdot \text{mmol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{mat}}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ ) se obtiene una presión de saturación de 4.9 atm (3710 Torr) para el máximo almacenamiento de hidrógeno a la densidad del gas líquido ( $21.4 \text{ moléculas} \cdot \text{nm}^{-3}$ ).

#### ESTIMACIÓN DE LA ENTALPÍA DE FISORCIÓN ( $\Delta H_{\text{fis}}$ ) DE $\text{H}_2$ EN MATERIALES POROSOS

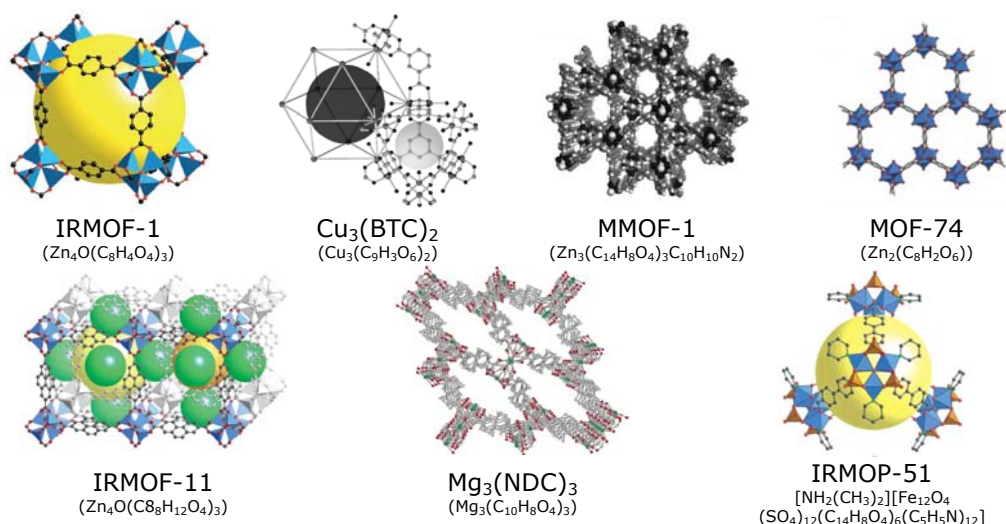
En algunas de las publicaciones de la Tabla 1(I) se han obtenido experimentalmente los calores de interacción del  $\text{H}_2$  con los materiales estudiados en ellas, midiendo las isotermas de fisisorción de hidrógeno a las temperaturas de ebullición del  $\text{N}_2$  y Ar. La Tabla 2(PE) resume los resultados. Junto a los valores experimentales de  $\Delta H_{\text{fis}}$  se han recogido las cantidades de  $\text{H}_2$  fisisorbidas a baja presión (15 Torr) por los respectivos materiales. También se ha especificado en cada caso si el método que se ha seguido para llevar a cabo el estudio ha sido gravimétrico o volumétrico. La representación de los moles de  $\text{H}_2$  fisisorbido por mol de material a 15 Torr frente a  $\Delta H_{\text{fis}}$  permite obtener una correlación razonable que emplearemos para hacer una estimación de  $\Delta H_{\text{fis}}$  en nuestros materiales, evitando así la necesidad de tener que duplicar las medidas a dos temperaturas diferentes y el uso de Ar líquido cuyo coste económico es muy elevado.

**Tabla 2(PE).** Materiales sobre los que se ha medido experimentalmente el valor de  $\Delta H_{\text{fis}}$ .

Material	PM	H <sub>2</sub> fisisorbido (15 Torr)		$\Delta H_{\text{fis}}$	Mét. <sup>a</sup>
		% peso	mol/mol		
IRMOF-1	770	0.05	0.19	4.9	G
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	605	0.17	0.51	6.1	V
MMOF-1	1000	0.25	1.25	7.1	V
MOF-74	327	0.79	1.29	8.0	G
IRMOF-11	1154	0.31	1.75	9.0	G
Mg <sub>3</sub> (NDC) <sub>3</sub>	715	0.12	0.43	9.5	V
IRMOP-51	4643	0.11	2.55	10.9	G

<sup>a</sup> V: Volumétrico; G: Gravimétrico

En la Figura 4(PE) se muestran, de manera esquemática, las estructuras de los materiales encontrados en la bibliografía sobre los cuales se ha realizado empíricamente el estudio para obtener los valores de  $\Delta H_{\text{fis}}$ , cuyos datos se han resumido en la Tabla 2(PE).



**Figura 4(PE).** Estructuras de los materiales sobre los cuales se han medido experimentalmente la energía de interacción existente entre las paredes del material y la molécula  $\text{H}_2$ .

## MÉTODOS DE FISISORCIÓN DE GASES

### Porosidad y Porosimetría

Se entiende por fisisorción física de gases aquella interacción que siempre tiene lugar cuando la superficie limpia de un sólido (adsorbente) es expuesta a un gas (adsortivo), no presentando enlaces de tipo químico con éste (quimisorción), produciéndose interacciones sólo debidas a fuerzas de van der Waals. Esta *fisisorción* es función de la temperatura, presión e interacciones adsorbente-adsortivo y adsortivo-adsortivo.

Normalmente la capacidad de fisisorción de un sólido se determina a temperatura constante; por tanto, ésta dependerá de la presión y de las interacciones del adsortivo. Para identificar los distintos tipos de adsorbentes suele representarse la cantidad adsorbida, de un adsortivo dado, a temperatura constante frente a la presión, denominándose estos experimentos isotermas de fisisorción, y su análisis mediante modelos matemáticos adecuados proporciona la textura porosa de los sólidos.

### Fisisorción a presiones subatmosféricas

El adsortivo utilizado con más frecuencia es el  $\text{N}_2$  a 77K, si bien han sido usados distintos compuestos para caracterizar la textura porosa como son:  $\text{CO}_2$ , Ar, He,  $\text{CH}_4$  y moléculas mayores como benceno o nonano.

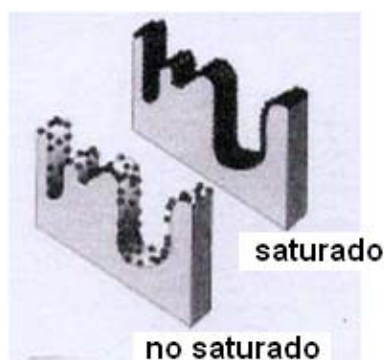


La principal desventaja del uso del  $N_2$  como adsorbtivo radica en la existencia de problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente se estrecha (tamaños de poro  $< 0.7\text{nm}$ ) lo cual resulta de especial relevancia en el caso de sólidos microporosos y ultramicroporosos.

Para el análisis de las isotermas es necesario el uso de modelos matemáticos, que sean capaces de dar información acerca del volumen y distribución de anchura de los poros. La ecuación más ampliamente usada para materiales porosos es la denominada BET (Brunauer, Emmett y Teller).<sup>7</sup> No obstante, su aplicación en materiales microporosos es discutible siempre que pueda tener lugar el llenado de los microporos por el adsorbtivo en forma de líquido.

El método comienza con la limpieza del polvo del material, mediante un proceso de desgasificación, aplicándole calefacción y vacío. En un segundo paso se somete al polvo a diferentes presiones parciales de vapor de análisis. Por último se relaciona la presión de gas aplicada con la cantidad de gas adsorbido.

En el equilibrio, la velocidad de fisisorción iguala a la de evaporación, por lo que en cada pulso de presión de gas se espera a que llegue a la equilibración, para conocer cuánto gas se ha depositado sobre el material a esa determinada presión. La técnica denominada BET<sup>8</sup> mide la cantidad de gas necesaria para saturar la superficie del polvo mediante la deposición de las moléculas del gas de análisis sobre la superficie de las paredes del mismo y con ello estimar el área del sólido. La Figura 5(PE) nos muestra la saturación en monocapa de un poro en el transcurso de una isoterma. Se supone que cada molécula de gas ocupa una porción de superficie equivalente al ser adsorbida.

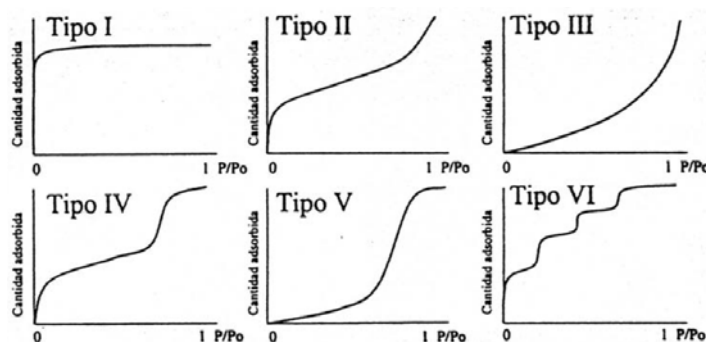


**Figura 5(PE).** Saturación de un poro mediante la fisisorción en monocapa de un gas

<sup>7</sup> La isoterma BET recibe su nombre de los científicos Brunauer, Emmett y Teller que definieron las ecuaciones para la determinación de la porosidad a través de la deposición de  $N_2$  en equilibrio con su vapor a distintas presiones parciales.

<sup>8</sup> Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309.

Una isoterma nos permite obtener, en función de las ecuaciones adecuadas, la superficie específica del material, el tipo de isoterma que presenta, el tamaño de poro del mismo, la distribución de la porosidad en función del tamaño de poro, etc. Según la normativa IUPAC, las isotermas están clasificadas principalmente en seis diferentes tipos, los cuales se representan en la Figura 6(PE).



**Figura 6(PE).** Tipos de isotermas clasificados por la normativa IUPAC.

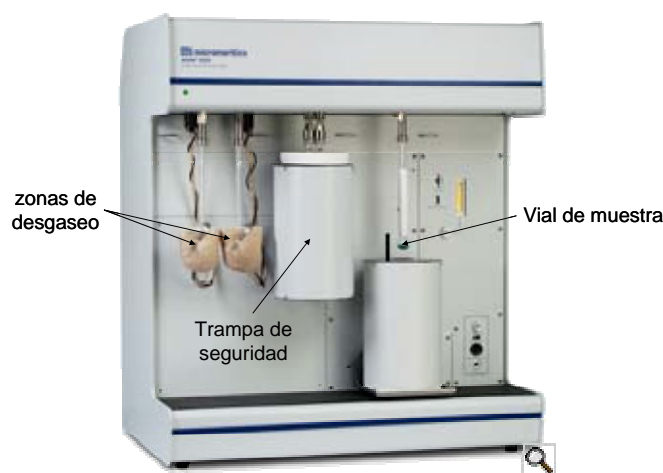
En función de la forma de la isoterma se puede obtener información respecto de la porosidad presente en el material. Así, las características resumidas de los diferentes Tipos de isotermas se muestran en la Tabla 3(PE).<sup>9</sup>

**Tabla 3(PE).** Resumen de las características generales de cada Tipo de isoterma.

Tipo	Características del sólido	Tamaño de poro (nm)
I	Microporoso	<2
II	Macroporoso o no poroso	>300
III	Baja interacción adsorbato-adsorbente.	
IV	Mesoporoso	2-300
V	Igual que III pero alcanzando un plató al final de la isoterma	
VI	Fisisorción en multicapa, típica en compuestos no porosos con superficie muy uniforme	

Para el estudio de las propiedades porosas y porosimetría de los materiales estudiados se ha utilizado un equipo ASAP2020, de Micromeritics (Figura 7(PE)), cuyo manejo y limitaciones se presentan en el siguiente apartado.

<sup>9</sup> Rouquerol, F., Rouquerol J., Sing, K., **Adsorption by powders and porous solids- principles, methodology and applications**, Academic Press, London, 1999.



**Figura 7(PE).** Equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

### **Análisis de fisisorción de H<sub>2</sub>**

En los estudios iniciales de fisisorción de hidrógeno en SWCN ("Single Wall Carbon Nanotubes")<sup>10</sup> se llegó a un valor record de un 10% en peso y se sugirió que las nanofibras de grafito podrían almacenar hasta un 67%, lo que significa una relación atómica de H/C superior a 24. Estos datos que se demostraron erróneos al cabo de poco tiempo, han llevado a muchos autores a cuestionar la exactitud de las medidas de fisisorción de H<sub>2</sub> ofrecidas en muchos trabajos. Por ello, se han sugerido unas pautas concretas a seguir para el correcto uso de estas técnicas y las variables que se deben tener en cuenta.<sup>11</sup> El equipo ASAP2020 (Figura 7(PE)) garantiza la precisión de las medidas en los parámetros correspondientes a la calibración del instrumento, monitorización y control de la temperatura, medida de la temperatura de la muestra, aproximación al equilibrio en cada punto de medida, fugas en el sistema y medida de la presión. Algunos de estos puntos conllevan reajustes periódicos, como la calibración del instrumento, mientras que otros se vigilan mediante el protocolo de control al inicio del análisis de cada muestra, como el control de fugas.

Este instrumento realiza medidas volumétricas, también llamadas manométricas,<sup>12</sup> de la deposición de gases de análisis. Para el correcto uso del equipo es necesario usar gases de un grado de

<sup>10</sup> Schlappbach, L.; Züttel, A., **Hydrogen-Storage Materials For Mobile Applications**, *Nature*, **2001**, 414, 353.

<sup>11</sup> Ver, por ejemplo: <sup>a</sup> Broom, D. P., **The Accuracy of Hydrogen Sorption Measurements on Potential Storage Materials.**, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 4871. <sup>b</sup> Lamari Darkrim, F.; Malbrunot, P.; Tartaglia, G.P., **Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes**, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 1055.

<sup>12</sup> Esta técnica es conocida como volumétrica, pero sería más correcto llamarla técnica manométrica o de manometría, ya que la cantidad fisisorbida sobre el material es realmente determinada por la medida de un cambio en la presión y no del volumen.

pureza adecuado. La IUPAC sugiere que para medidas BET,<sup>13</sup> la pureza del nitrógeno debe de ser superior al 99.9%, aunque para métodos estándar ésta se incrementa hasta valores >99.99%.<sup>14</sup> Sin embargo, en la fisisorción de Hidrógeno este valor debe de elevarse hasta purezas >99.999%.<sup>15</sup>

El resto de las variables a considerar dependen del manejo adecuado de la muestra. En este sentido, el primer factor a vigilar es la utilización de la cantidad adecuada del material en estudio. En este caso, la recomendación de la masa se escoge en función de la superficie específica, considerando que la cantidad de área introducida para la medida se encontrará entre los 20-50 m<sup>2</sup>.<sup>16</sup> No obstante, nosotros recomendamos que la cantidad de muestra se mantenga en el rango de los 50-100 mg, para que sean consistentes con la exactitud de la medida de fisisorción en relación con el problema fundamental, que es la medida del volumen muerto.

### Medida del volumen muerto

La calibración del volumen muerto esta descrita brevemente en las guías de la IUPAC<sup>13</sup> y con algo más de profundidad por Rouquérol y colaboradores.<sup>16</sup> Comúnmente, el protocolo de medida del volumen muerto implica el uso de He. Sin embargo, el uso del este gas para la determinación del volumen muerto supone que el helio no se fisisorbe sobre las paredes de la muestra en las condiciones de medida.<sup>17</sup> Neimark y Ravikovitch<sup>17a</sup> demuestran que se da un apreciable efecto de fisisorción de He a 77K en microporos de carbono de diámetro inferior a 1 nm. De acuerdo con estos autores, la fisisorción efectiva de He en poros pequeños conlleva una sobreestimación del volumen del poro y una subestimación de las isothermas de fisisorción medidas. Sin embargo, a pesar de su enorme importancia y de su crucial incidencia sobre la correcta medida de la fisisorción de hidrógeno, la medida del

---

<sup>13</sup> Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J., **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System – With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603.

<sup>14</sup> British Standards Institution, **Determination of the Specific Surface Area of Powders – Part 1: BET Method of Gas Adsorption for Solids (Including Porous Materials)**, BS 4359-1: 1996 (ISO 9277:1995); 1996

<sup>15</sup> Goodell, P.D., **Stability of rechargeable hydriding alloys during extended cycling**, *J. Less-Common Met.*, **1984**, *99*, 1.

<sup>16</sup> Rouquérol, F.; Rouquérol, J.; Sing, K., **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**, London: *Academic Press*: **1999**.

<sup>13</sup> Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquérol, J., **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System – With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603.

<sup>16</sup> Rouquérol, F.; Rouquérol, J.; Sing, K., **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**, London: *Academic Press*: **1999**.

<sup>17</sup> <sup>a</sup>Neimark, A.V.; Ravikovitch, P.I., **Calibration of Pore Volume in Adsorption Experiments and Theoretical Model**, *Lagmuir*, **1997**, *13*, 5148. <sup>b</sup> Malbrunot, P., Vidal, D., Vermesse, J.; Chachine, R., Bose, T.K., **Adsorbent Helium Density Measurement and Its Effect on Adsorption Isotherm at High Pressure**, *Lagmuir*, **1997**, *13*, 539. <sup>c</sup> Sircar, S., **Measurement of Gibbsian Surface Excess**, *AIChE J.*, **2001**, *47*, 1170.

volumen muerto no ha sido discutida o investigada en profundidad en la bibliografía reciente sobre el almacenamiento de hidrógeno por fisisorción.

Para atacar este problema, lo primero que hemos hecho ha sido medir los volúmenes muertos de los tubos de análisis vacíos, cuyos valores se presentan como el promedio del cálculo de tres resultados, con un error de tan sólo 0.2% (Tabla 4(PE)).

**Tabla 4(PE).** Volúmenes muertos de los tubos analizadores vacíos

Volumen muerto (cm <sup>3</sup> )	Tubo del analizador		
	1	2	3
Caliente	17.70±0.04	17.50±0.04	17.60±0.04
Frío	53.9±0.1	53.3±0.1	53.4±0.1

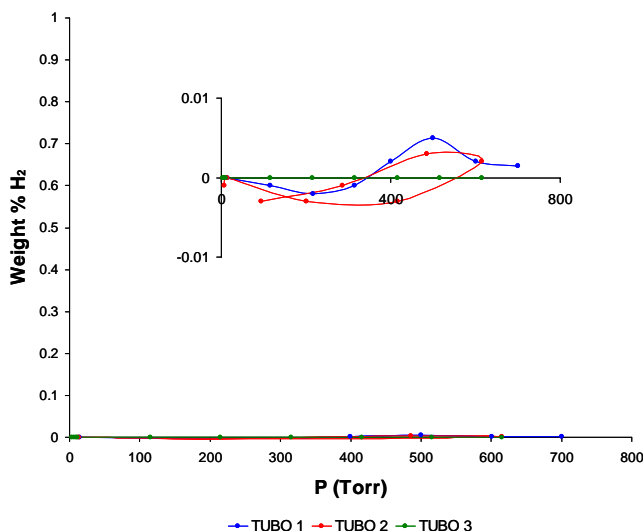
Sobre estos valores se debería restar, en cada medida, el volumen ocupado por los materiales analizados. No obstante, considerando la cantidad de muestra utilizada en cada medida (50-70 mg) y sus densidades (1.2-2.5 gr·cm<sup>-3</sup>), los volúmenes ocupados por nuestros sistemas oscilan entre 0.02 y 0.06 cm<sup>3</sup>, por lo que pueden considerarse despreciables, ya que, como se ha visto anteriormente, se encuentran por debajo del rango de error de la medida de dicha propiedad (<0.2% del volumen muerto medido).

Adicionalmente, se ha procedido a la medición del volumen muerto del sistema con algunas de las muestras estudiadas en el interior del analizador (Tabla 5(PE)). En estos casos ha podido comprobarse que el volumen muerto del sistema "es superior" al del tubo vacío correspondiente (compárense los valores de la Tablas 4(PE) y 5(PE)). Este resultado es obviamente incongruente y demuestra que el helio está siendo fisisorbido en la superficie del sistema, tal y como se ha descrito en materiales con micro o ultramicroporos. Por tanto, en las medidas de fisisorción de hidrógeno realizadas por nosotros se ha considerado el volumen muerto del sistema vacío y el volumen ocupado por los 50-70 mg de sustancia como despreciable.

**Tabla 5(PE).** Volúmenes muertos medidos en los tubos analizadores con algunas de las muestras estudiadas.

Volumen muerto (cm <sup>3</sup> )	TUBO 1 +UAM-151 (55 mg)	TUBO 2 +GZrPQT42 (75 mg)	TUBO 3 +AZrTPhOH65 (50 mg)
Caliente	18.4	18.1	17.8
Frío	58.0	55.3	54.5

También hemos considerado oportuno comprobar que los analizadores que estamos utilizando no son capaces de fisisorber  $H_2$  sin sustancia alguna, en las condiciones en las que habitualmente llevamos a cabo los experimentos correspondientes. Para ello se ha realizado el estudio de fisisorción de  $H_2$  convencional, "simulando" en el protocolo de análisis la introducción de 50 mg de muestra en el analizador. Obtenemos así las isotermas mostradas en la Figura 8(PE) donde se observa, como era de esperar, que los valores oscilan en valores muy cercanos a cero.



**Figura 8(PE).** Fisisorción de  $H_2$  de los tubos analizadores vacíos.

Antes de cualquier experimento de fisisorción, la muestra y el equipo deben de ser desgaseados hasta un cierto punto. Esto es necesario para comenzar la medida de fisisorción con la superficie de los poros libre de cualquier gas o resto de disolvente que pudiera falsear el resultado. Para la fisisorción de hidrógeno se requiere una superficie "limpia", aunque podría haber excepciones, dependiendo de la definición de una superficie "limpia". Las guías de la IUPAC, mencionadas anteriormente, se refieren este proceso. Se pueden identificar en ellas dos umbrales extremos. Primeramente, se sugiere que el entorno de 10 mPa ( $7.5 \cdot 10^{-5}$  Torr; rango del alto vacío) es una presión residual satisfactoria para desgasear una muestra para realizar una medida de determinación de la superficie específica o de la porosidad.<sup>18</sup> En segundo lugar, se indica que una presión inferior a 1  $\mu$ Pa ( $7.5 \cdot 10^{-9}$  Torr; ultra alto vacío -UHV-) podría conllevar cambios

<sup>18</sup> Lafferty, J.M., editor., *Foundations of Vacuum Science and Technology*, New York, Wiley, 1998.

en la composición de la superficie, formación de defectos en ella o cambios irreversibles en la textura. En el medio se situarían presiones de  $100\mu\text{Pa}$  ( $7.5 \cdot 10^{-7}$  Torr) que se recomiendan para degasear muestras en las que se va a medir la fisisorción de ciertos gases, entre ellos el hidrógeno. Esta presión es relativamente fácil de alcanzar en equipos como el ASAP2020 que posee las bombas de vacío turbo moleculares apropiadas.

Un asunto importante, relacionado con la precisión del experimento de fisisorción, está en la determinación de que la muestra se encuentra seca. En medidas gravimétricas, la masa de la muestra puede ser controlada de forma continuada durante el proceso de degaseado. Una vez que la masa se ha estabilizado bajo las condiciones adecuadas para cada material, la masa medida se puede considerar como la masa seca del mismo. En la técnica volumétrica, esto no es posible, por lo que hay que buscar un método alternativo que asegure el secado completo de la muestra. En nuestros ensayos, en función de los resultados observados en los experimentos de TGA, hemos elegido una temperatura de seguridad donde se garantice la pérdida de los compuestos volátiles sin la modificación de la estructura nativa del sistema por la calefacción. Así, el proceso de degaseado se ha llevado a cabo durante tiempos prolongados de hasta 16 horas, a una temperatura al menos  $50^{\circ}\text{C}$  menor a la que la TGA muestra el comienzo de la pérdida de los restos orgánicos del material bajo estudio. La merma de masa en la fase de degaseado se comprueba que es semejante a la pérdida medida en la TGA entre la temperatura ambiente y la de degaseado. Igualmente nos hemos asegurado, en una serie de casos seleccionados al efecto, de que el material ha mantenido su estructura tras el degaseado y la fisisorción de hidrógeno, por medio de las técnicas habituales, principalmente MAS  $^{31}\text{P}$ -RMN.

## SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE ZIRCONIO

Síntesis de  $\gamma$ -ZrP [ $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ]

En un recipiente de teflón o polipropileno se disuelven 21.7 g (67.2 mmol) de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  en 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se le añaden 13.8 mL (0.80 mol) de HF 50%. Se prepara una segunda disolución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (410 g, 3.56 mol) en un litro de agua destilada caliente y se añade sobre la mezcla  $\text{ZrOCl}_2/\text{HF}$ . Se completa el volumen de la disolución hasta 1.8 L con agua destilada y se deja a 100°C durante tres días. Se centrifuga el sólido blanco obtenido y se lava (3x250) mL con agua destilada, manteniendo la suspensión en agitación durante 30 min.

El material resultante de la etapa anterior (aproximadamente 10 g), se suspende en dos litros de HCl 1 N y se mantiene en agitación durante 36 h. Transcurrido ese tiempo, se deja posar el sólido y se decanta la mayor parte del sobrenadante. El producto se separa por centrifugación y se suspende de nuevo en 350 mL de HCl 0.01 N. Se mantiene en agitación 30 min y se centrifuga. Este proceso se repite dos veces más. El material resultante se seca en una estufa durante 48 h a 100°C. Tras este proceso se obtienen 10.4 g de  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ . El producto se acondiciona en un desecador con una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$ . Transcurridos tres días se obtienen 11.3 g (35.5 mmol) de  $\gamma$ -ZrP dihidratada.

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2.00\text{H}_2\text{O}$ .

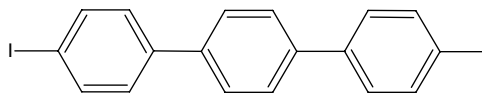
<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.22	
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.8 (100)
<b>CP-MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.6 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14,2 (235)
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-550°C</b> 9.2	<b>550-900°C</b> 1.9



## Compuestos orgánicos

### Síntesis del 4,4''-diiodo-*p*-terfenilo

Una mezcla de *p*-terfenilo (4.60 g, 20 mmol), iodo (10.2 g, 40 mmol) y  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (98 %, 1.83 g, 8 mmol) fueron añadidos a 75 mL de una mezcla de  $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (10:2:0.3 en volumen) y calentada a 100°C. Cuando la mezcla se espesa se añaden otros 38 mL de disolvente a fin de mantener una agitación efectiva. La mezcla de reacción se calienta durante 24 horas y posteriormente, se lleva a temperatura ambiente y se filtra. El producto resultante se lava con agua (500 mL), 10 % tiosulfato sódico (500 mL), agua (500 mL) y, por último, secado. El crudo se purifica mediante calentamiento a reflujo durante 30 minutos con porciones de tolueno reutilizables y la posterior filtración en frío del sólido blanco resultante. El proceso se repite hasta que no se obtienen más cristales (7.6 g, 17.6 mmol, 80%).



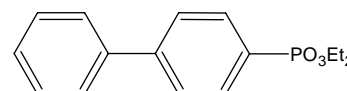
$^{13}\text{C}$ -RMN-SÓLIDOS  $\delta$  (ppm): 98.0 (s, I-C); 126.0 (s, I-Ph-CCH), 134.8 (s, I-CCH); 136.0 (s, I-CCCH); 139.4 (s, I-CCCC e I-Ph-C).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{I}_2$ : C: 44.84; H: 2.51. Encontrado: C: 44.77; H: 2.53

MS (EI)  $m/z$  (Intensidad relativa): 481.9 ( $[\text{M}]^+$ , 100)

### Síntesis del 4-bifenilfosfonato de etilo

Se sitúan en un matraz seco el 4-iodobifenilo (3.5 g, 12.5 mmol) y el cloruro de níquel anhidro (300 mg, 2.31 mmol). Se purga el sistema con argón y se añade el trietilfosfito (6.5 mL, 37.8 mmol). Se lleva la reacción a 140°C durante 16 horas. Tras esto la mezcla se enfría y el exceso de trietilfosfito se destila a vacío. El sólido residual se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre celita. El sólido resultante se recristaliza con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano obteniendo 3.2 g de un sólido blanco (10.9 mmol, 87 %).



$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.33 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7.1$  Hz, 6H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.11 (m, 4H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.35 (m, 3H); 7.61 (m, 4H); 7.86 (m, 2H).

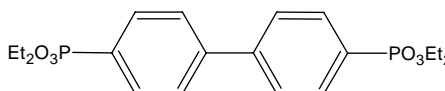
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.4 (d,  $^3J_{\text{CP}}=7.9$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 62.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}=6.2$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 126.6 (s,  $^1J_{\text{CP}}=182.1$  Hz, PC); 127.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}=14.9$  Hz; PCCH); 127.4 (s, P-Ph-CCH); 127.5 (s, P-Ph-CCCCH); 128.9 (s, P-Ph-CCCH); 132.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}=9.5$  Hz; PCCCH); 140.6 (s, P-Ph-C); 145.2 (d,  $^4J_{\text{CP}}=3$  Hz, PCCCC).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{PO}_3$ : C: 66.60; H: 6.60. Encontrado: C: 66.64; H: 6.57.

MS (APCI)  $m/z$  (intensidad relativa): 291.1 ( $[\text{M}+1]$ , 100)

### Síntesis del 4,4'-bifenildifosfonato de etilo

Se sitúan en un matraz seco el 4,4'-diiodobifenilo (3.0 g, 7.4 mmol) y el cloruro de níquel anhidro (175 mg, 1.4 mmol). Se purga el sistema con argón y se añade el trietilfosfito (7.0 mL, 40.8 mmol). Se lleva la reacción a  $140^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Tras esto la mezcla se enfría y se destila a vacío el exceso de trietilfosfito. El sólido residual se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre celita. El sólido resultante se recrystaliza con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano obteniendo 2.8 g de un sólido blanco (6.7 mmol, 90 %).



$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.36 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7.1$  Hz, 12H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.15 (m, 8H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.37 (m, 4H, PCCCH); 7.81 (m, 4H, PCCHCH).

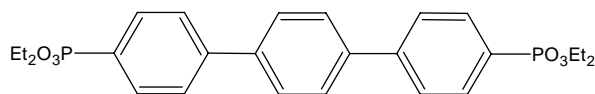
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}=8.0$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 61.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}=6.0$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 126.9 (PCCH); 126.5 (d,  $^1J_{\text{CP}}=180.0$  Hz, PC); 132.1 (PCCHCH); 143.5 (PCCHCHC).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_6$ : C: 56.34; H: 6.62. Encontrado: C: 56.39; H: 6.59

MS (FAB)  $m/z$  (intensidad relativa): 427.2 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100)

### Síntesis del 4,4''-*p*-terfenildifosfonato de etilo

Se sitúan en un matraz seco el 4,4''-diiodo-*p*-terfenilo (7.7 g, 15.9 mmol) y el cloruro de níquel anhidro (175 mg, 1.4 mmol). Se purga el sistema con argón y se añaden 50 mL de diisopropilbenceno. Se calienta la reacción hasta 185°C. Al alcanzar esta temperatura se adiciona durante seis horas el trietilfosfito (9 mL, 18.4 mmol). A las 18 horas se vuelve a adicionar durante seis horas otra cantidad equivalente de trietilfosfito. Se repite el proceso dos veces más. Finalmente, la mezcla se enfría y se destila a vacío el disolvente junto con los restos de trietilfosfito que no reaccionaron. El sólido residual se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtra sobre celita. El sólido resultante se recrystaliza con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano obteniendo 6.4 g de un sólido blanco (12.7 mmol, 80 %).



<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.05 Hz, 12H, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.16 (m, 8H, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.72 (s, 4H); 7.74 (m, 4H, PCCH); 7.93 (m, 4H, PCCHCH).

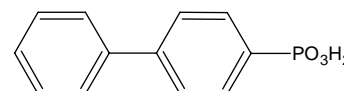
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 16.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=6.50 Hz, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 62.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=5.40 Hz, POCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 127.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=15.3 Hz, P-CCH); 127.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>=189.6 Hz, P-C); 128.6 (P-Ph-CCCH); 132.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=10.3 Hz, P-CCCH); 139.8 (P-Ph-C); 144.4 (d, J=3Hz, P-CCCC).

Análisis Elemental (%): Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C: 62.15; H: 6.42. Encontrado: C: 62.08; H: 6.44

MS (FAB) m/z (intensidad relativa): 503.5 ([M+1]<sup>+</sup>, 100)

### Síntesis del ácido 4-bifenilfosfónico

A un matraz de 250 mL se añadió el 4-bifenilfosfonato de etilo (7.0 g, 24.1 mmol) y 150 mL de HCl concentrado. Se calienta hasta



95 °C y empiezan a aparecer unas espumas blancas. Se deja a esa temperatura durante una semana. La mezcla se enfría y se filtra a vacío, lavando el sólido con 200 mL de agua, 100 mL de etanol y 150 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtienen 5.2 g de un sólido blanco (22.2 g, 92 %).

<sup>1</sup>H-RMN ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) δ (ppm): 7.36 (m, 3H, P-Ph-CCHCHCH); 7.59 (m, 2H, P-Ph-CCH); 7.7 (s, 2H, P-OH); 7.75 (m, 4H, P-CCHCH).

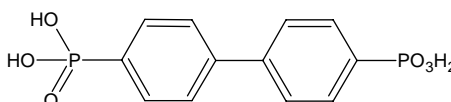
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  (ppm): 127.4 (P-Ph-C $\text{CHCH}$ ); 128.9 (P-Ph-C $\text{CHCH}$ ); 131.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$ =16.1 Hz, P-C $\text{CHCH}$ ); 132.4 (d, P-Ph-C $\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{CP}}$ =10.0 Hz); 138.5 (d, P-C,  $^1J_{\text{CP}}$ = 181.2 Hz); 140.4 (P-Ph-C); 146.2 (d,  $^4J_{\text{CP}}$ =3.0 Hz, PC $\text{CHCHC}$ ).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{PO}_3$ : C: 61.54; H: 4.73. Encontrado: C: 61.63; H: 4.60

MS (ESI)  $m/z$  (intensidad relativa): 235.2 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100)

### Síntesis del ácido 4,4'-bifenilbisfosónico

A un matraz de 25 mL se añaden el 4,4'-bifenildifosfonato de etilo (1.0 g, 2.4 mmol) y 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco. Se mantiene el sistema bajo atmósfera



inerte y se enfría a  $0^\circ\text{C}$  con un baño de hielo. Se añade entonces el iodotrimetilsilano (4 mL, 28.2 mmol) por goteo con ayuda de una jeringa. El sistema se mantiene 8 horas a esa temperatura y tras esto se elimina a presión reducida el disolvente junto con el iodotrimetilsilano en exceso. Al residuo morado se le añaden 40 mL de agua y la mezcla se agita durante 30 minutos. El agua y el hexametildisiloxano (producido por la hidrólisis con agua) se eliminan a vacío. Este sólido se lava con tolueno hasta conseguir que las aguas madres carezcan de color. Se obtienen 720 mg de un sólido blanco (2.3 mmol, 99 %).

$^1\text{H}$ -RMN ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  (ppm): 7.79 (s, 4H, P-O $\text{H}$ ); 7.97 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

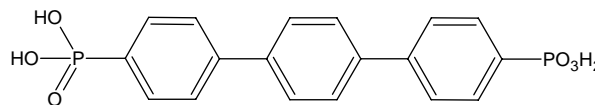
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  (ppm): 131.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 9.9 Hz, PC $\text{CHCH}$ ); 136.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 15.9 Hz, PC $\text{CHCH}$ ); 138.1 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 180.0 Hz, PC); 146.6 (d,  $^4J_{\text{CP}}$ =3.0 Hz, PC $\text{CHCHC}$ ).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6$ : C: 45.88; H: 3.85. Encontrado: C: 45.86; H: 3.83

MS (ESI)  $m/z$  (intensidad relativa): 315.0 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100)

### Síntesis del ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosónico

A un matraz de 500 mL se añaden el 4,4''-*p*-terfenildifosfonato de etilo (6.3 g, 12.5 mmol) y 300 mL de



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco. Se mantiene el sistema bajo atmósfera inerte y se enfría a 0°C con un baño de hielo. Se añade entonces el iodotrimetilsilano (17.7 mL, 124.6 mmol) por goteo con ayuda de una jeringa. El sistema se mantiene 8 horas a esa temperatura y tras esto se elimina a presión reducida el disolvente junto con el iodotrimetilsilano en exceso. Al residuo morado se le añaden 200 mL de agua y la mezcla se agita durante 30 minutos. El agua y el hexametildisiloxano se eliminan a presión reducida. Este sólido se lava con tolueno hasta conseguir que las aguas madres carezcan de color. Se obtienen 4.8 g de un sólido blanco (12.4 mmol, 99 %).

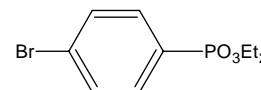
CP MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR-Sólidos  $\delta$  (ppm): 123.6, 124.8, 126.3, 130.2, 132.1, 136.1, 136.9, 139.2.

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{O}_6$ : C: 55.39; H: 4.13. Encontrado: C: 55.36; H: 4.09

MS (ESI)  $m/z$  (intensidad relativa): 391.1 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100)

### Síntesis del 4-bromofenilfosfonato de etilo

En un matraz seco se sitúan el 1-bromo-4-iodobenceno (4.83 g, 17.1 mmol) y paladio(0)-tetrakis(trifenilfosfina) (354 mg, 0.2% molar). Se



purga el sistema con argón y se disuelven los productos en 60 mL de tolueno seco. Se añaden a la disolución trietilamina (2.5 mL, 17.8 mmoles) y dietilfosfito (2.2 mL, 17.1 mmoles). Se calienta la mezcla a 50°C. Se observa la aparición de un precipitado blanco y se sigue la evolución de la reacción por  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz). A las 48 horas se ve que la reacción no evoluciona más. La mezcla se filtra por gravedad y se elimina el disolvente y los restos de trietilamina en el rotavapor. Posteriormente se purifica el producto mediante una filtración sobre gel de sílice arrastrando primero con diclorometano el producto de partida sin reaccionar junto con el catalizador. Posteriormente se sube la polaridad con etanol hasta una mezcla en diclorometano de un 8% de etanol. Se elimina el disolvente a vacío y se obtienen 4.5 g de un aceite amarillento (15.4 mmoles, 90%).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 1.28 (dt, 6H,  $\text{Br-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}=7.1$  Hz;  $^4J_{\text{PH}}=0.5$  Hz), 4.08 (m, 4H,  $\text{Br-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 7.59 (m, 2H,  $\text{Br-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^mJ_{\text{PH}}=15.7$  Hz,  $^0J_{\text{HH}}=8.6$  Hz), 7.62 (m, 2H,  $\text{Br-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^0J_{\text{PH}}=21.1$  Hz,  $^0J_{\text{HH}}=8.6$  Hz).

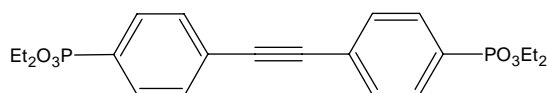
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.3 (d,  $\text{Br-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}=5.5$  Hz); 62.3 (d,  $\text{Br-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}=6.3$  Hz), 127.4 (d,  $\text{Br-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^4J_{\text{CP}}=3.9$  Hz), 127.5 (d,  $\text{Br-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}}=190.4$  Hz), 131.7 (d,  $\text{Br-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}=15.7$  Hz), 133.2 (d,  $\text{Br-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}=10.7$  Hz).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrPO}_3$ : C: 40.98; H: 4.81. Encontrado: C: 41.05; H: 4.86.

MS (ESI)  $m/z$  (Intensidad relativa): 293.0 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100), 295.0 ( $[\text{M}+3]^+$ , 98).

### Síntesis del etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfonato de etilo

En un matraz seco se añaden el 4-bromofenilfosfonato de etilo (3.02 g, 10.2 mmoles), ioduro de cobre (I) (100 mg, 0.2%



molar) y paladio(0)tetrakis(trifenilfosfina) (220 mg, 0.2% molar). Se purga el sistema con argón y se disuelven los productos en 60 mL de tolueno seco. Sobre la mezcla se añaden 4.5 mL de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 0.6 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 0.8 mL de trimetilsililacetileno (11.7 mmol). Se mantiene la reacción durante 4 días a  $35^\circ\text{C}$ . Se elimina el disolvente a vacío y posteriormente se disuelve en acetato de etilo y se filtra sobre celita. El crudo de la reacción se purifica por cromatografía en columna usando acetato de etilo como eluyente. Se obtienen 1.4 g de un sólido blanco (3.1 mmol, 60%).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 1.26 (dt, 12H,  $(\text{C-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}=$  Hz;  $^4J_{\text{PH}}=$  Hz), 4.06 (m, 8H,  $(\text{C-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ), 7.54 (dd, 4H,  $(\text{C-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2)_2$ ,  $^0J_{\text{HH}}=$  Hz,  $^mJ_{\text{PH}}=$  Hz), 7.74 (dd, 4H,  $(\text{C-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2)_2$ ,  $^0J_{\text{HH}}=$  Hz,  $^mJ_{\text{PH}}=$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 16.1 (d,  $(\text{C-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}=6.3$  Hz), 62.0 (d,  $(\text{C-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}=5.2$  Hz), 90.6 (d,  $(\text{C-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $^5J_{\text{PC}}=1.8$  Hz), 126.6 (d,  $(\text{C-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2)_2$ ,  $^4J_{\text{PC}}=3.4$  Hz), 128.5 (d,  $(\text{C-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2)_2$ ,  $^1J_{\text{PC}}=189.9$  Hz), 131.3

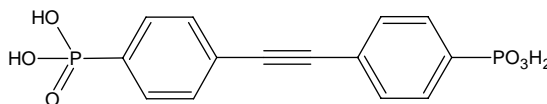
(d, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=14.6 Hz), 131.4 (d, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=9.9 Hz).

Análisis Elemental (%): Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C:72.90; H: 7.79. Encontrado: C:73.02; H: 7.92.

MS (ESI) m/z (Intensidad relativa): 451.2 ([M+1]<sup>+</sup>, 100).

### Síntesis del ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico

En un matraz seco se disuelve el etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)-bisfosfonato de etilo (1.4 g, 3.1 mmol) en 60 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco.



Se sitúa la reacción en un baño de hielo. Se añade yoduro de trimetilsilano (2.6 mL, 18.3 mmol). Tras 8 horas se elimina el disolvente a vacío y se añaden a la mezcla 50 mL de H<sub>2</sub>O que se mantiene en agitación durante treinta minutos. Se lleva el residuo a sequedad y se lava el sólido con tolueno hasta que las aguas de lavado carecen de color. Se obtienen 1.08 g de un sólido blanco (3.1 mmol, 100%).

<sup>1</sup>H-RMN (D<sub>2</sub>O/NaOH, 300 MHz) δ (ppm): 7.44 (dd, 4H, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>o</sup>J<sub>HH</sub>=8.0 Hz, <sup>m</sup>J<sub>PH</sub>=1.9 Hz), 7.56 (dd, 4H, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>o</sup>J<sub>HH</sub>=8.0 Hz, <sup>o</sup>J<sub>PH</sub>=8.9 Hz).

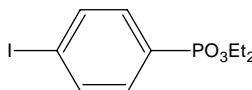
<sup>13</sup>C-RMN (D<sub>2</sub>O/NaOH, 75 MHz) δ (ppm): 90.0 (d, (C-Ph-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub>=1.8 Hz), 122.3 (d, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub>=3.2 Hz), 130.3 (d, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=8.8 Hz), 130.7 (d, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=12.8 Hz), 141.3 (d, (C-C(**CHCH**)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=166.0 Hz).

Análisis Elemental (%): Calculado para C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C:50.00 ; H: 3.00. Encontrado: C: 49.92; H: 3.12.

MS (ESI) m/z (Intensidad relativa): 337.4 ([M+1]<sup>+</sup>, 100).

### Síntesis del 4-iodofenilfosfonato de etilo

En un matraz seco se añaden el 1,4-diiodobenceno (15.0 g, 45.5 mmoles) y paladio(0)tetrakis-trifenilfosfina (350 mg, 0.2% molar). Se purga el sistema con argón y se disuelven los productos en 60 mL de tolueno seco. Se añaden a la disolución trietilamina (2.5 mL, 17.8 mmoles) y dietilfosfito (2.2 mL, 17.1 mmoles). Se calienta la mezcla a 50° C. Se observa la aparición de un precipitado blanco y se sigue la evolución de la reacción por  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz). Al cuarto día se ve que la reacción no evoluciona más. La mezcla se filtra por gravedad y se elimina el disolvente y los restos de trietilamina en el rotavapor. Posteriormente se purifica el producto mediante una filtración sobre gel de sílice arrastrando primero con diclorometano el producto de partida sin reaccionar junto con el catalizador. Posteriormente se sube la polaridad con etanol hasta una mezcla en diclorometano de un 8% de etanol. Se elimina el disolvente a vacío y se obtienen 5.3 g de un aceite amarillento (15.6 mmoles, 92%).



$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 1.30 (dt, 6H,  $\text{I-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}=7.1$  Hz;  $^4J_{\text{PH}}\sim 0.5$  Hz), 4.08 (m, 4H,  $\text{I-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 7.50 (m, 2H,  $\text{I-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^0J_{\text{PH}}=13.0$  Hz,  $^0J_{\text{HH}}=7.8$  Hz), 7.62 (m, 2H,  $\text{I-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^mJ_{\text{PH}}=3.7$  Hz,  $^0J_{\text{HH}}=7.8$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 16.3 (d,  $\text{I-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}=5.5\text{Hz}$ ); 62.3 (d,  $\text{I-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}=6.3\text{Hz}$ ), 100.0 (d,  $\text{I-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^4J_{\text{CP}}=3.9\text{Hz}$ ), 128.1 (d,  $\text{I-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^1J_{\text{CP}}=190.1$  Hz), 133.2 (d,  $\text{I-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^3J_{\text{CP}}=10.5\text{Hz}$ ), 137.7 (d,  $\text{I-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^2J_{\text{CP}}=15.1$  Hz).

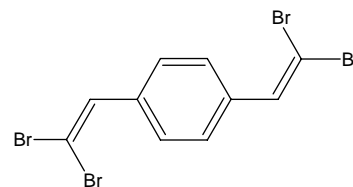
Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{IPO}_3$ : C: 35.30; H: 4.15. Encontrado: C: 35.08; H: 4.27.

MS (ESI)  $m/z$  (Intensidad relativa): 341.0 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100).



### Síntesis del 1,4-bis(2,2-dibromovinil)benceno

A un matraz seco se añaden trifenilfosfina (55.2 g, 210.6 mmol), tetrabromuro de carbono (69.9 g, 210.6 mmol), zinc en polvo (13.5 g, 210.6 mmol) y 500 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A los 20 minutos se observa la aparición de un sólido. A las dos horas la mezcla es muy espesa y se adicionan 100 mL más de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para facilitar la agitación. A las 24 horas se añade a la mezcla benceno-1,4-dicarboxaldehído (7.1 g, 52.6 mmol) disueltos en 200 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A las dos horas se detiene la reacción, se filtra a vacío y se elimina el disolvente. Se extrae el sólido repetidas veces con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :hexano 1:1. Finalmente se recrystaliza de EtOH obteniendo 19.8 g de un sólido ligeramente amarillento (44.7 mmol, 85%).

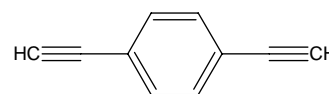


$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.41 (s, 2H,  $\text{Br}_2\text{CCH-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CHCBr}_2$ ); 7.97 (s, 4H,  $\text{Br}_2\text{CCH-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CHCBr}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 90.2 ( $\text{Br}_2\text{CCH-Ph-CHCBr}_2$ ); 127.8 ( $\text{Br}_2\text{CCH-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CHCBr}_2$ ); 133.6 ( $\text{Br}_2\text{CCH-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CHCBr}_2$ ); 136.0 ( $\text{Br}_2\text{CCH-Ph-CHCBr}_2$ ).

### Síntesis del 1,4-dietinilbenceno

En un matraz seco se añade el 1,4-bis(2,2-dibromovinil)benceno (10 g, 22.6 mmol). Se purga el sistema con argón y se agregan 30 mL de THF seco. La reacción se enfría a  $-80^\circ\text{C}$ . Se adiciona durante una hora y media una disolución 2.5 M de n-butil-litio (40 mL, 100 mmol) disueltos en 40 mL de THF seco. Tras la adición se deja que el sistema alcance la temperatura ambiente. Se añade una mezcla de agua y hielo a la reacción y se separan las fases. La fase acuosa se extrae dos veces con 30 mL de THF. Se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina a vacío. Se obtienen 2.5 g de un sólido ligeramente amarillento (20.3 mmol, 90%).

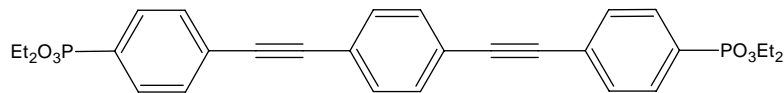


$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 3.16 (s, 2H,  $\text{HCC-Ph-CCH}$ ), 7.43 (s, 4H,  $\text{HCC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CCH}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 79.1 ( $\text{HCC-Ph-CCH}$ ); 83.0 ( $\text{HCC-Ph-CCH}$ ), 122.6 ( $\text{HCC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CCH}$ ), 132.0 ( $\text{HCC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CCH}$ ).

## Síntesis del 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen) bisfosfonato de etilo

En un matraz seco se añaden el 4-iodofenil-fosfonato de etilo



(3.6 g, 10.6 mmoles), 1,4-dietinilbenceno (663 mg, 5.3 mmol) ioduro de cobre (I) (150 mg, 0.4% molar) y paladio(0)tetrakis(trifenilfosfina) (235 mg, 0.4% molar). Se purga el sistema con argón y se disuelven los productos en 60 mL de tolueno seco y se le añade diisopropilamina (7.5 mL, 13.3 mmol). Se mantiene la reacción a 30°C. De forma inmediata se observa la aparición de un sólido blanco. La reacción se sigue por  $^1\text{H}$ -RMN y se detiene al observarse la desaparición completa del protón de los grupos acetilenos. Se filtra la mezcla por gravedad y se elimina el disolvente a vacío. El sólido formado se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtra sobre sílica y celita. Se obtienen 2.7 g de un sólido amarillo (4.9 mmol, 93 %)

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 1.30 (dt, 12H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-Ph-CC-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{HH}}=7.0$  Hz;  $^4J_{\text{PH}}\sim 0.5$  Hz), 4.10 (m, 8H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-Ph-CC-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 7.50 (s, 4H,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-PO}_3\text{Et}_2$ ), 7.58 (dd, 4H,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^mJ_{\text{PH}}=4.0$  Hz,  $^oJ_{\text{HH}}=8.6$  Hz), 7.78 (dd,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^oJ_{\text{PH}}=7.6$  Hz,  $^oJ_{\text{HH}}=8.6$  Hz).

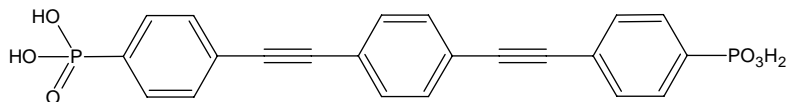
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 16.3 (d,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-Ph-CC-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}=6.3$  Hz), 62.2 (d,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-Ph-CC-Ph-PO}_3(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}=5.5$  Hz), 90.4 (d,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^5J_{\text{PC}}=1.8$  Hz), 91.5 (s,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-Ph-CC-Ph-PO}_3\text{Et}_2$ ), 122.9 (s,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-PO}_3\text{Et}_2$ ), 127.1 (d,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^4J_{\text{PC}}=3.3$  Hz), 128.3 (d,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^1J_{\text{PC}}=188.6$  Hz), 131.4 (d,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^2J_{\text{PC}}=15.3$  Hz), 131.6 (d,  $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-PO}_3\text{Et}_2$ ,  $^3J_{\text{PC}}=10.0$  Hz), 131.7 ( $\text{Et}_2\text{O}_3\text{P-Ph-CC-C}(\text{CHCH})_2\text{C-CC-Ph-PO}_3\text{Et}_2$ ).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{O}_6$ : C: 65.43; H: 5.86. Encontrado: C: 65.35; H: 5.92.

MS (ESI)  $m/z$  (Intensidad relativa): 551.2 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100).

### Síntesis del ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen) bisfosfónico

En un matraz seco se disuelve el 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-



4,1-fenilen) bisfosfonato de etilo (1.5 g, 2.7 mmol) en 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. Se sitúa la reacción en un baño de hielo. Se añade yoduro de trimetilsilano (2.8 mL, 19.7 mmol). Tras 8 horas, se elimina el disolvente a vacío y se añaden a la mezcla 50 mL de H<sub>2</sub>O que se mantiene en agitación durante treinta minutos. Se lleva el residuo a sequedad y se lava el sólido con tolueno hasta que las aguas de lavado carecen de color. Se obtienen 1.08 g de un sólido blanco puro (2.5 mmol, 92%).

<sup>1</sup>H-RMN (D<sub>2</sub>O/NaOH, 300 MHz) δ (ppm): 7.00 (s, 4H, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 7.20 (dd, 4H, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>o</sup>J<sub>HH</sub>=8.4 Hz), 7.41 (dd, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>o</sup>J<sub>PH</sub>=9.0 Hz, <sup>o</sup>J<sub>HH</sub>=8.4 Hz).

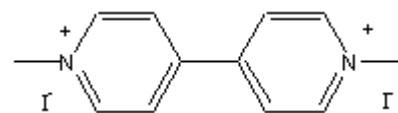
<sup>13</sup>C-RMN (D<sub>2</sub>O/NaOH, 75 MHz) δ (ppm): 89.7 (s, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-Ph-CC-Ph-CC-Ph-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 91.4 (d, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub>=0.9 Hz), 122.1 (d, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub>=3.9 Hz), 122.3 (s, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 130.3 (d, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub>=9.8 Hz), 130.6 (d, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=12.8 Hz), 131.3 (s, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), 141.4 (d, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P-C(CHCH)<sub>2</sub>C-CC-Ph-CC-C(CHCH)<sub>2</sub>C-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=166.0 Hz).

Análisis Elemental (%): Calculado para C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C: 60.27; H: 3.68. Encontrado: C: 60.35; H: 3.82.

MS (ESI) m/z (Intensidad relativa): 439.2 ([M+1]<sup>+</sup>, 100).

### Síntesis del diioduro de 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridinio

En un matraz seco se añaden 4,4'-bipiridina (1.0 g, 64 mmol) y yoduro de metilo (10 mL, 160.6 mmol) y se mantiene en agitación a 30°C durante 12 horas. Se filtra el precipitado rojo formado. Se lava dos veces con 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se seca, obteniendo 2.4 g de un sólido rojo (53.1 mmol, 83%).

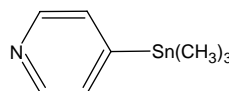


$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 4.40 (s, 6H,  $\text{H}_3\text{CNC}_5\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$ ), 8.63 (d, 4H,  $^o\text{J}_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $\text{H}_3\text{CN}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{NCH}_3$ ); 9.18 (d, 4H,  $^o\text{J}_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $\text{H}_3\text{CN}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{NCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 48.0 ( $\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}^+-\text{CH}_3$ ), 123.9 ( $\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}^+-\text{CH}_3$ ), 127.3 ( $\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}^+-\text{CH}_3$ ), 148.8 ( $\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}^+-\text{CH}_3$ ).

### Síntesis de la 4-trimetilestanilpiridina

En 100 g de una disolución al 10% de NaOH se disuelve el hidrocloreto de la 4-bromopiridina (3.1 g, 15.7 mmol) y se extrae dos veces con 25 mL de éter etílico, se seca la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente en el rotavapor. Se disuelve el producto en 75 mL de dietil éter seco y se mantiene en un baño a  $-78^\circ\text{C}$ . Se adiciona durante 30 minutos una disolución de *n*-butil-litio 1.6M en hexano (11 mL, 17.6 mmol) y se mantiene en agitación tres horas. Posteriormente se añade durante 30 minutos el cloruro de trimetilestaño (3.9 g, 17.6 mmol) disuelto en 20 mL de éter seco. Pasado este tiempo se deja que la reacción alcance la temperatura ambiente. Se extrae la mezcla tres veces con 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y seco la fase orgánica con sulfato magnésico anhidro. Tras eliminar el disolvente se obtienen 2.9 g de un aceite ligeramente marrón con una riqueza superior al 80%.

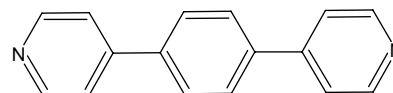


$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 0.20 (s, 9H,  $^2\text{J}_{^{119}\text{SnH}} = 56$  Hz,  $^2\text{J}_{^{117}\text{SnH}} = 54$  Hz,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.25 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 8.38 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): -9.4 ( $^1\text{J}_{^{119}\text{SnC}} = 359$  Hz,  $^1\text{J}_{^{117}\text{SnC}} = 343$  Hz,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 131.5 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 153.1 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 153.1 ( $^1\text{J}_{^{119}\text{SnC}} = 404$  Hz,  $^1\text{J}_{^{117}\text{SnC}} = 386$  Hz,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ).

### Síntesis de la 4,4'-(1,4-fenilen)dipiridina

A un matraz seco se añaden 4-trimetilestanilpiridina (1.9 g, mmol), 1,4-diiodobenceno (1.3 g, 3.9 mmol), paladio(0)tetrakistrifenilfosfina (190 mg, 0.4% molar) y cloruro de litio (1.8 g, 42.5 mmol). Se purga el sistema con argón y se disuelven los productos en 60 mL de tolueno seco. Se mantiene la reacción a reflujo durante dos días. La fase orgánica se lava dos veces con 25 mL de agua, se seca sobre sulfato magnésico y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica el producto por cromatografía utilizando una mezcla de acetato de etilo:hexano 3:2 como eluyente. Posteriormente se disuelve el producto en acetato de etilo y se extrae con una disolución de ácido clorhídrico al 10% en peso. La fase acuosa se lleva a pH básico y se extrae con acetato de etilo. Se seca la fase orgánica con sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente en el rotavapor. Se obtienen 250 mg de un sólido blanco ( mmol, 50%).



Se purga el sistema con argón y se disuelven los productos en 60 mL de tolueno seco. Se mantiene la reacción a reflujo durante dos días. La fase orgánica se lava dos veces con 25 mL de agua, se seca sobre sulfato magnésico y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica el producto por cromatografía utilizando una mezcla de acetato de etilo:hexano 3:2 como eluyente. Posteriormente se disuelve el producto en acetato de etilo y se extrae con una disolución de ácido clorhídrico al 10% en peso. La fase acuosa se lleva a pH básico y se extrae con acetato de etilo. Se seca la fase orgánica con sulfato magnésico anhidro. Se elimina el disolvente en el rotavapor. Se obtienen 250 mg de un sólido blanco ( mmol, 50%).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.54 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ), 7.89 (s, 4H,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ), 8.62 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ).

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm): 123.6 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ), 130.0 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ), 131.2 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ), 148.8 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ), 150.1 ( $\text{N}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{C}-\text{C}(\text{CHCH})_2\text{N}$ ).

### Procedimiento general de intercambio de los derivados de ácido polietilenglicoldifisfónico en $\gamma$ -ZrP

Una determinada cantidad de  $\gamma$ -ZrP se dispersa en una mezcla agua:acetona 1:1 previamente calentada a 85°C (aproximadamente, 100 mL de disolución por cada g de  $\gamma$ -ZrP). La suspensión se mantiene en un recipiente cerrado a dicha temperatura hasta la completa exfoliación del sólido (aprox. 20 minutos). Se añade entonces el ácido disuelto también en agua:acetona 1:1 (100 mL por gramo de  $\gamma$ -ZrP) y calentado a 85°C. La mezcla se mantiene en las mismas condiciones durante una noche. Se enfría la suspensión y el sólido obtenido se lava con 3 porciones de agua destilada (habitualmente, 20 mL por gr de  $\gamma$ -ZrP introducido en la reacción). El material así obtenido se seca durante 24 h a 80°C y posteriormente se acondiciona durante al menos 3 días en un desecador que contenga una disolución de saturada de  $\text{BaCl}_2$ .

### **Procedimiento general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos en $\gamma$ -ZrP**

Una determinada cantidad de  $\gamma$ -ZrP se dispersa en una mezcla agua:acetona 1:4 previamente calentada a 85°C (aproximadamente, 350 mL de disolución por cada gramo de  $\gamma$ -ZrP). La suspensión se mantiene en un recipiente cerrado a dicha temperatura hasta la completa exfoliación del sólido (aprox. 20 minutos). Se añade entonces el ácido suspendido también en agua:acetona 1:4 (350 mL por gramo de  $\gamma$ -ZrP) y calentado a 85°C. La mezcla se mantiene en las mismas condiciones durante tres días. Se enfría la suspensión y el sólido obtenido se lava con dos porciones de agua destilada y dos porciones de acetona (habitualmente, 20 mL por 100 mg de  $\gamma$ -ZrP introducido en la reacción). El material así obtenido se seca durante 24 h a 80°C y posteriormente se acondiciona durante al menos 3 días en un desecador que contenga una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>.

### **Modificación del método general**

Debido a la baja solubilidad de algunos de los derivados poliaromáticos, especialmente los ácidos bisfosfónicos derivados de bifenilo y terfenilo, las reacciones en las que se utiliza gran cantidad de estos ácidos fosfónicos se han realizado a reflujo y con agitación constante para favorecer la incorporación de los mismos en gran cantidad en las estructuras.

### **Procedimiento general de intercalación de aminas aromáticas en $\gamma$ -ZrP**

Una determinada cantidad de  $\gamma$ -ZrP se dispersa en una mezcla agua:acetona 1:4 previamente calentada a 85°C (aproximadamente, 100 mL de disolución por cada gramo de  $\gamma$ -ZrP). La suspensión se mantiene en un recipiente cerrado a dicha temperatura hasta la completa exfoliación del sólido (aprox. 20 minutos). Se añade entonces la amina disuelta también en agua:acetona 1:4 (100 mL por gramo de  $\gamma$ -ZrP) y calentado a 85°C. La mezcla se mantiene en las mismas condiciones durante tres días. Se enfría la suspensión y el sólido obtenido se lava con dos porciones de agua destilada y dos porciones de acetona (habitualmente, 20 mL por 100 mg de  $\gamma$ -ZrP introducido en la reacción). El material así obtenido se seca durante 24 h a 80°C y posteriormente se acondiciona durante al menos 3 días en un desecador que contenga una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>.

### Procedimiento general de valoración de un material

Una determinada cantidad de una fase de  $\alpha$ - o  $\gamma$ -ZrP se dispersa en una disolución de MCl 0.1 M (M =Li o MeNH<sub>3</sub>) en una proporción de 100 mL por gramo de material. A dicha suspensión se añade MeNH<sub>2</sub> o LiOH 0.1 M hasta pH = 9, controlando el proceso con un titropcesador automático. La suspensión resultante se centrifuga, se lava con tres porciones de agua y se mantiene a 80°C durante una noche. Posteriormente se acondiciona con un desecador que contenga una disolución saturada de BaCl<sub>2</sub>.

### CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

#### Síntesis de Tri25

El material se prepara según el método general para el intercambio de los ácidos polietilenglicolbisfosfónico, a partir de  $\gamma$ -ZrP (150 mg, 0.47 mmol) suspendido en 20 mL de agua:acetona 1:1 y 6 mL de disolución de ácido trietilenglicolbisfosfónico (34 mg, 0.09 mmol), en agua:acetona 1:1. Tras el tratamiento habitual se aísla Tri25 (140 mg).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.76} (\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{O}_{10})_{0.12} \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.31			
<b>MAS <sup>31</sup>P-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	<i>PO</i> <sub>4</sub> -27.7 (100)	<i>H</i> <sub>2</sub> <i>PO</i> <sub>4</sub> -14.5 (75)	<i>-CH</i> <sub>2</sub> <i>PO</i> <sub>3</sub> <i>H</i> 16.4 (25)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 4.41	%H 2.09	%C 4.41	%H 2.13
<b>TGA (°C)</b>	<b>25-150</b>	<b>150-350</b>	<b>350-550</b>	<b>550-1100</b>
% pérdida de peso (Calc.)	6.9 (6.9)	4.9	4.2 (11.8)	3.1

**Síntesis de H25.**

El material se prepara según el método general para el intercambio de los ácidos polietilenglicolbisfosfónico, a partir de  $\gamma$ -ZrP (1 g, 3.13 mmol) suspendido en 100 mL de agua:acetona 1:1 y 20 mL de disolución de ácido hexaetilenglicolbisfosfónico (310 mg, 0.62 mmol), también en agua:acetona 1:1. Tras el tratamiento habitual se aísla **H25** (1.08 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.76}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{O}_{13})_{0.12} \cdot 1.59 \text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.31			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.8 (75)	$-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}$ 16.3 (25)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 6.66	%H 2.64	%C 6.62	%H 2.61
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 8.2 (8.2)	<b>150-350</b> 9.0	<b>350-550</b> 4.3 (15.7)	<b>550-1100</b> 2.9

**Síntesis de Tri25MA.**

Según el procedimiento general de valoración de un material, se suspende **Tri25** (150 mg, 0.46 mmol) en 15 mL de  $\text{MeNH}_3\text{Cl}$ . Tras la correspondiente adición de  $\text{MeNH}_2$  0.1 M y tratamiento del material, se obtiene **Tri25MA** (137 mg).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.76}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{P}_2\text{O}_{10})_{0.12}(\text{CH}_5\text{N})_{0.81} \cdot 3.60 \text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.64					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -15.0 (75)	$-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}$ 15.9 (25)			
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>			<b>Calc.</b>		
	%C 6.05	%H 3.89	%N 2.95	%C 6.13	%H 4.01	%N 2.88
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 16.2 (16.5)	<b>150-325</b> 7.1	<b>325-550</b> 4.4 (16.2)	<b>550-1100</b> 3.0		



**Síntesis de H25MA**

Según el procedimiento general de valoración de un material, se suspende **H25** (150 mg, 0.43 mmol) en 15 mL de MeNH<sub>3</sub>Cl. Tras la correspondiente adición de MeNH<sub>2</sub> 0.1 M y tratamiento del material, se obtiene **H25MA** (135 mg).

**Fórmula:** ZrPO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>0.76</sub> (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)<sub>0.12</sub> (CH<sub>5</sub>N)<sub>0.85</sub>·3.55 H<sub>2</sub>O.

Difracción RX d (nm)	1.86					
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (I)	<i>PO</i> <sub>4</sub> -27.6 (100)		<i>H</i> <sub>2</sub> <i>PO</i> <sub>4</sub> -14.9 (75)		<i>-CH</i> <sub>2</sub> <i>PO</i> <sub>3</sub> <i>H</i> 16.1 (25)	
Análisis Elemental	Exp.					
	%C 8.09	%H 4.05	%N 3.10	%C 8.10	%H 4.23	%N 2.90
TGA (°C)	25-150	150-325	325-550	550-1100		
% pérdida de peso (Calc.)	15.4 (15.3)	9.8	8.3 (19.7)	3.4		

**Síntesis de GZrPz35**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende γ-ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade pirazina (27 mg, 0.33 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPz35** (0.3 gr).

**Fórmula:** ZrPO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>0.17</sub>·1.30H<sub>2</sub>O.

Difracción RX d (nm)	1.20					
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (I)	<i>PO</i> <sub>4</sub> -27.4 (100)			<i>H</i> <sub>2</sub> <i>PO</i> <sub>4</sub> -14.7 (100)		
Análisis Elemental	Exp.			Calc.		
	%C 2.56	%H 1.69	%N 1.54	%C 2.55	%H 1.45	%N 1.49
TGA % pérdida de peso	25-300°C			300-900°C		
	Exp. 5.9	Calc. 7.3		Exp. 9.5	Calc. 13.4	

**Síntesis de GZrPz45**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade pirazina (47 mg, 0.59 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPz45** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{0.21} \cdot 1.30\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.21					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)			$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (100)		
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>			<b>Calc.</b>		
	%C 3.14	%H 1.63	%N 1.92	%C 3.13	%H 1.43	%N 1.82
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b>			<b>300-900°C</b>		
	<b>Exp.</b> 6.5	<b>Calc.</b> 7.3		<b>Exp.</b> 10.3	<b>Calc.</b> 15.1	

**Síntesis de GZrPz50**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade pirazina (74 mg, 0.92 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPz50** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{0.24} \cdot 1.30\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.20					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.9 (100)			$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.8 (100)		
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>			<b>Calc.</b>		
	%C 3.54	%H 1.70	%N 2.09	%C 3.55	%H 1.42	%N 2.07
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b>			<b>300-900°C</b>		
	<b>Exp.</b> 6.0	<b>Calc.</b> 7.2		<b>Exp.</b> 10.6	<b>Calc.</b> 16.3	

**Síntesis de GZrBPy50**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade 4,4'-bipiridina (41 mg, 0.26 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPy50** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_{0.24} \cdot 0.86\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.39					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)			$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.8 (100)		
<b>Análisis Elemental</b>	%C 8.46	Exp. %H 1.74	%N 2.09	%C 8.54	Calc. %H 1.72	%N 1.99
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b> Exp. 4.7			<b>300-900°C</b> Exp. 11.2		
	Calc. 4.9			Calc. 16.6		

**Síntesis de GZrBPy55**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade 4,4'-bipiridina (94 mg, 0.60 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPy55** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_{0.27} \cdot 0.92\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.39					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.6 (100)			$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.8 (100)		
<b>Análisis Elemental</b>	%C 9.43	Exp. %H 1.77	%N 2.33	%C 9.48	Calc. %H 1.76	%N 2.21
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b> Exp. 4.6			<b>300-900°C</b> Exp. 10.8		
	Calc. 4.8			Calc. 17.8		

**Síntesis de GZrBPy60**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade 4,4'-bipiridina (145 mg, 0.93 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPy60** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_{0.28} \cdot 0.87\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.39					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)		$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.8 (100)			
<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b> 9.87	<b>Exp. %H</b> 1.82	<b>%N</b> 2.49	<b>%C</b> 9.81	<b>Calc. %H</b> 1.75	<b>%N</b> 2.29
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b> <b>Exp.</b> 4.6		<b>Calc.</b> 4.6	<b>300-900°C</b> <b>Exp.</b> 10.5		
				<b>Calc.</b> 18.2		

**Síntesis de GZrPQT40**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade diioduro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio (126 mg, 0.29 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPQT40** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_{0.20} \cdot 0.98\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.42					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.8 (100)		$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.9 (100)			
<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b> 8.54	<b>Exp. %H</b> 2.04	<b>%N</b> 1.82	<b>%C</b> 8.53	<b>Calc. %H</b> 1.89	<b>%N</b> 1.66
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b> <b>Exp.</b> 5.2		<b>Calc.</b> 5.2	<b>300-900°C</b> <b>Exp.</b> 11.4		
				<b>Calc.</b> 16.2		

**Síntesis de GZrPQT42**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade diioduro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio (258 mg, 0.59 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPQT42** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_{0.21} \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.42					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.8 (100)			$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.9 (100)		
<b>Análisis Elemental</b>	%C 8.70	Exp. %H 2.06	%N 1.88	%C 8.80	Calc. %H 2.04	%N 1.71
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b> Exp. 6.2			<b>300-900°C</b> Exp. 13.2		
		Calc. 6.4			Calc. 16.7	

**Síntesis de GZrPQT44**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.3 gr, 0.95 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade diioduro de 1,1'-Dimetil-4,4'-bipyridinio (413 mg, 0.94 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPQT44** (0.3 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2)_{0.22} \cdot 1.23\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.42					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.8 (100)			$\text{H}_2\text{PO}_4$ -15.0 (100)		
<b>Análisis Elemental</b>	%C 8.88	Exp. %H 2.09	%N 1.92	%C 9.11	Calc. %H 2.12	%N 1.77
<b>TGA</b> % pérdida de peso	<b>25-300°C</b> Exp. 6.5			<b>300-900°C</b> Exp. 11.1		
		Calc. 6.5			Calc. 17.0	

**Síntesis de GZrPhDPy48**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (260 mg, 0.82 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade 4,4'-(1,4-fenilen)dipiridina (100 mg, 0.22 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPhDPy48** (240 mg).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.24} \cdot 2.07\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.66					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.3 (100)		$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.6 (100)			
<b>Análisis Elemental</b>	%C 12.4	Exp. %H 2.2	%N 1.5	%C 12.3	Calc. %H 2.2	%N 1.8
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120°C</b> Exp. 10.2			<b>120-900°C</b> Exp. xxx		
	Calc. 9.9			Calc. xxx		

**Síntesis de GZrPhDPy50**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (160 mg, 0.50 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade 4,4'-(1,4-fenilen)dipiridina (100 mg, 0.22 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPhDPy50** (0.18 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.25} \cdot 2.07\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.67					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)		$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.7 (100)			
<b>Análisis Elemental</b>	%C 12.8	Exp. %H 2.2	%N 1.5	%C 12.7	Calc. %H 2.2	%N 1.9
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120°C</b> Exp. 10.1			<b>120-900°C</b> Exp. xxx		
	Calc. 9.9			Calc. xxx		

**Síntesis de GZrPhDPy85**

Según el método general de intercalación de aminas aromáticas, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.1 gr, 0.31 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:1 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade 4,4'-(1,4-fenilen)dipiridina (254 mg, 0.58 mmol) suspendidos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrPhDPy85** (0.15 gr).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.42} \cdot 1.00\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.85					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)		$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.7 (100)			
<b>Análisis Elemental</b>	%C 20.47	Exp. %H 1.95	%N 3.00	%C 20.32	Calc. %H 1.86	%N 2.96
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120°C</b> Exp. 4.9			<b>120-900°C</b> Exp. xxx		
	Calc. 4.5			Calc. xxx		

**Síntesis de GZrBPh30**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.2 g, 0.62 mmol) en 40 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico (33 mg, 0.11 mmol) suspendido en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPh30** (0.19 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.72}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.14}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.19} \cdot 2.40\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.65					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.3 (100)		$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (75)		-Ph $\text{PO}_3\text{H}$ 4.3 (25)	
<b>Análisis Elemental</b>	%C 7.6	Exp. %H 2.5	%C 7.6	Calc. %H 2.5		
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150°C</b> 11.0 (12.2)		<b>150-650°C</b> 5.1 (9.8)		<b>650-900°C</b> 3.9	

**Síntesis de GZrBPh40**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (2.0 g, 6.2 mmol) en 400 mL de agua:acetona 1:4 a reflujo. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico (644 mg, 2.1 mmol) suspendido en 300 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPh40** (2.16 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.59}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.19}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.03} \cdot 2.18\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.73			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.2 (50)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (45)	$-\text{PhPO}_3\text{H}_2$ 19.0 (5)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 9.0	%H 2.2	%C 9.0	%H 2.2
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 9.7 (11.2)	<b>150-650</b> 6.9 (13.4)	<b>650-900</b> 3.6	

**Síntesis de GZrBPh55**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.2 g, 0.62 mmol) en 40 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico (97 mg, 0.31 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPh55** (0.19 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.46}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.17}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.20} \cdot 2.03\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.96			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.3 (45)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.5 (55)	$-\text{PhPO}_3\text{H}_2$ 17.7 (20)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 14.0	%H 2.3	%C 13.9	%H 2.3
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 6.2 (9.5)	<b>150-650</b> 3.4 (21.2)	<b>650-900</b> 7.5	



**Síntesis de GZrBPh60**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (2.0 g, 6.2 mmol) en 200 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico (1.21 g, 3.9 mmol) disueltos en 150 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPh60** (2.40 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.46}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.11}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.34} \cdot 1.70\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.11			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.1 (45)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.3 (55)	$-\text{PhPO}_3\text{H}_2$ 17.1 (30)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 16.2	%H 2.4	%C 16.2	%H 2.3
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-300</b> 5.2 (7.7)	<b>300-650</b> 6.9 (26.1)	<b>650-900</b> 8.4	

**Síntesis de GZrTPH25**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.2 g, 0.62 mmol) en 40 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4''-p-terfenilbisfosfónico (27 mg, 0.07 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPH25** (0.18 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.75}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.125} \cdot 1.55\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.06			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (75)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 5.1 (25)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 8.2	%H 1.8	%C 8.1	%H 1.9
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 9.8 (8.3)	<b>150-650</b> 5.8 (12.6)	<b>650-900</b> 3.4	

**Síntesis de GZrTPh35**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (0.2 g, 0.62 mmol) en 40 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico (54 mg, 0.14 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPh35** (0.19 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.64}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.18}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.2} \cdot 2.00\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.96			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (60)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (40)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 12.5	%H 2.7	%C 12.5	%H 2.7
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 7.3 (9.8)	<b>150-650</b> 5.4 (14.4)	<b>650-900</b> 7.2	

**Síntesis de GZrTPh40**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (2.0 g, 6.2 mmol) en 40 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico (802 mg, 0.31 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPh40** (0.19 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.46}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.17}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.20} \cdot 2.03\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.20			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.2 (45)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (55)	$-\text{PhPO}_3\text{H}_2$ 18.1 (20)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 14.0	%H 2.3	%C 13.9	%H 2.3
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150°C</b> 6.3 (9.1)	<b>150-650°C</b> 3.8 (24.9)	<b>650-900°C</b> 8.3	

### Síntesis de GZrTPh60

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (2.0 g, 6.2 mmol) en 400 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico (1.5 g, 3.9 mmol) disueltos en 300 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPh60** (2.55 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.41}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.12}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.35} \cdot 2.20\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.65			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -13.9 (40)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.9 (60)	$-\text{PhPO}_3\text{H}_2$ 18.5 (35)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 22.6	%H 2.7	%C 22.7	%H 2.7
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-300°C</b> 6.2 (8.8)	<b>300-650°C</b> 9.9 (32.0)	<b>650-900°C</b> 11.2	

### Síntesis de GZrPhM20

El material se prepara según el método general para el intercambio de los ácidos polietilenglicolbisfosfónico, a partir de  $\gamma$ -ZrP (0.2 g, 0.62 mmol) suspendido en 40 mL de agua:acetona 1:4 y 20 mL de disolución del ácido fenilfosfónico (75 mg, 0.33 mmol), también en agua:acetona 1:4. Tras el tratamiento habitual se aísla **GZrPhM20** (0.2 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.81}(\text{C}_6\text{H}_6\text{PO}_3)_{0.19} \cdot 2.30 \text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.35			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.5 (80)	$-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}$ 12.3 (20)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 4.0	%H 1.9	%C 4.1	%H 2.1
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 12.0 (12.3)	<b>120-900</b> xxx (8.8)		

**Síntesis de GZrBPhM35.**

El material se prepara según el método general para el intercambio de los ácidos polietilenglicolbisfosfónico, a partir de  $\gamma$ -ZrP (0.2 g, 0.62 mmol) suspendido en 40 mL de agua:acetona 1:4 y 20 mL de disolución del ácido bifenilfosfónico (75 mg, 0.33 mmol), también en agua:acetona 1:4. Tras el tratamiento habitual se aísla **GZrBPhM35** (0.2 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.67}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PO}_3)_{0.33} \cdot 2.36 \text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.83		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.2 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.2 (65)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 5.0 (35)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 12.7	%H 2.4	%C 12.8 %H 2.5
<b>"ASAP2020" (°C)</b>	<b>25-120</b>		<b>120-900</b>
% pérdida de peso (Calc.)	11.9 (11.5)		xxx (17.1)

**Síntesis de GZrBPht20**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (40 mg, 0.12 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico (0.3 g, 0.95 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPht20** (0.3 g)

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.82}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.09} \cdot 2.15\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.90		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (80)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (20)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 4.6	%H 2.1	%C 4.6 %H 2.1
<b>TGA (°C)</b>	<b>25-160</b>		<b>160-650</b>
% pérdida de peso (Calc.)	11.8 (11.6)		3.1 (9.3)

**Síntesis de GZrBPht35**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (79 mg, 0.23 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico (0.3 g, 0.95 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPht35** (0.3 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.66}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.17} \cdot 2.31\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.95			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (65)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (35)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 8.2	%H 2.2	%C 8.2	%H 2.2
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160</b> 12.0 (11.9)	<b>160-650</b> 6.8 (12.1)	<b>650-900</b> 5.6	

**Síntesis de GZrBPht40**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (119 mg, 0.35 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico (0.3 g, 0.95 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPht40** (0.3 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.6}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.2} \cdot 2.56\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.95			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (55)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (45)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 9.5	%H 2.4	%C 9.4	%H 2.3
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160</b> 12.1 (12.9)	<b>160-650</b> 4.2 (13.0)	<b>650-900</b> 4.1	

**Síntesis de GZrBPht60**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (60 mg, 0.14 mmol) en 15 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico (0.15 g, 0.48 mmol) disueltos en 15 mL de la mezcla habitual de agua:acetona se mantiene la reacción a 85°C durante seis días. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrBPht60** (0.17 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.38}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.31} \cdot 2.50\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.97			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (40)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (60)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 13.6	%H 2.3	%C 13.8	%H 2.4
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160</b> 11.8 (12.2)	<b>160-650</b> 3.2 (16.5)	<b>650-900</b> 9.9	

**Síntesis de GZrTPhDt20**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (52 mg, 0.12 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico (0.3 g, 0.95 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPhDt20** (0.3 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.78}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.11} \cdot 2.06\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.53			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (75)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (25)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 8.3	%H 2.1	%C 8.4	%H 2.1
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160</b> 9.9 (10.7)	<b>160-650</b> 6.2 (12.9)	<b>650-900</b> 3.5	

**Síntesis de GZrTPhDt30**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (108 mg, 0.25 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico (0.3 g, 0.95 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPhDt30** (0.3 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.68}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.16} \cdot 2.00\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.56		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (75)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (25)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 11.9	%H 2.2	%C 11.8 %H 2.1
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160</b> 9.6 (10.1)	<b>160-650</b> 3.2 (15.9)	<b>650-900</b> 8.5

**Síntesis de GZrTPhDt45**

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (156 mg, 0.36 mmol) en 30 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico (0.3 g, 0.95 mmol) disueltos en 30 mL de la mezcla habitual de agua:acetona. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPhDt45** (0.3 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.54}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.23} \cdot 1.96\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.59		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -14.4 (75)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.7 (25)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 16.3	%H 2.2	%C 16.2 %H 2.2
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160</b> 9.7 (9.4)	<b>160-650</b> 4.8 (19.7)	<b>650-900</b> 7.4

### Síntesis de GZrTPhDt50

Según el método general de intercambio topotáctico de los derivados orgánicos aromáticos, se suspende  $\gamma$ -ZrP (78 mg, 0.18 mmol) en 15 mL de agua:acetona 1:4 a 85°C. Cuando el sólido ha exfoliado se añade ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico (0.15 g, 0.47 mmol) disueltos en 15 mL de la mezcla habitual de agua:acetona se mantiene la reacción a 85°C durante seis días. Tras el tratamiento habitual se obtiene **GZrTPhDt50** (0.17 g).

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.48}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.26} \cdot 2.06\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.59			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	<i>PO</i> <sub>4</sub> -27.5 (100)	<i>H</i> <sub>2</sub> <i>PO</i> <sub>4</sub> -14.4 (75)	<i>-PhPO</i> <sub>3</sub> <i>H</i> 4.7 (25)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 17.8	%H 2.3	%C 17.9	%H 2.3
<b>TGA (°C)</b>	<b>25-160</b>	<b>160-650</b>	<b>650-900</b>	
% pérdida de peso (Calc.)	8.7 (9.7)	5.4	15.6 (27.6)	

### Procedimiento general de tratamiento de los materiales $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico

El material intercambiado con el ácido bisfosfónico correspondiente se trata previamente en una disolución 0.1M de cloruro de metilamonio (aproximadamente 100mL por gramo de material) y se lleva a pH=7 por adición controlada en un titroprocesador automático de una disolución de metilamina 0.1M. El sólido se centrifuga, se lava con dos porciones de agua desionizada y se seca en la estufa a 80°C durante al menos cuatro horas. Paralelamente se disuelven 15 mL de ácido hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico comerciales (originalmente al 50% en agua) en 100 mL de una mezcla agua:acetona 1:4. A esta disolución, que se burbujea con argón durante 10 minutos, se le añade 1 g de la fase  $\gamma$ -ZrP intercambiada con el ácido bisfosfónico correspondiente, junto con una pequeña cantidad de éste último. La mezcla se mantiene a 85°C durante una noche. Transcurrido ese tiempo, se enfría, se separa el sólido por centrifugación y se lava con dos porciones de agua y dos más de acetona o etanol. El material se mantiene a 80°C durante la noche y se acondiciona posteriormente en un desecador que contenga una disolución saturada de  $\text{BaCl}_2$ .



**Síntesis de GZrBPht60Me**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrBPht60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido metilfosfónico ( $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ) al 50% y 38 mg de ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico.

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H})_{0.46}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.27} \cdot 2.12\text{H}_2\text{O}$

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.93		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.2 (55)	$\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}$ 16.9 (45)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 14.2	%H 2.6	%C 14.1 %H 2.5
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 12.1 (10.6)	<b>120-650</b> xxx (15.8)	<b>650-900</b> xxx

**Síntesis de GZrBPht60H**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrBPht60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) al 50% y 38 mg de ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico.

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H})_{0.40}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.30} \cdot 1.10\text{H}_2\text{O}$

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.92		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.4 (100)	$\text{H}_3\text{PO}_3$ -6.4 (40)	$-\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.1 (60)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 14.9	%H 1.9	%C 14.9 %H 1.8
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 5.3 (5.8)	<b>120-650</b> xxx (16.0)	<b>650-900</b> xxx

**Síntesis de GZrTPhDt50Me**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPhDt50** (100 mg, 0.26 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido metilfosfónico ( $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ) al 50% y 44 mg de ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico.

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H})_{0.48}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.26} \cdot 1.00\text{H}_2\text{O}$

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.59		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	<b>-PhPO<sub>3</sub>H</b> 4.2 (50)	<b>CH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>H</b> 16.3 (50)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 20.6	%H 2.0	%C 20.5 %H 2.1
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 4.8 (5.0)	<b>120-650</b> xxx (18.1)	<b>650-900</b> xxx

**Síntesis de GZrTPhDt50H**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPhDt50** (100 mg, 0.26 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) al 50% y 44 mg de ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico.

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H})_{0.42}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.29} \cdot 2.14\text{H}_2\text{O}$

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.48		
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (100)	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub></b> -6.6 (40)	<b>-PhPO<sub>3</sub>H</b> 4.3 (60)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>
	%C 20.1	%H 2.4	%C 19.9 %H 2.4
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 10.3 (10.0)	<b>120-650</b> xxx (21.2)	<b>650-900</b> xxx

**Síntesis de MZrBPht60**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrBPht60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) al 50% y 38 mg de ácido etino-1,2-diilbis(4,1-fenileno)bisfosfónico.

**Fórmula:**  $[\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_2)_{0.38}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.31}]_{0.55}$   
 $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.2}(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{0.90}]_{0.45}1.70\text{H}_2\text{O}$

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.96 y 1.63					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.8 (90)	$\text{HPO}_4$ -21.8 (10)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -16.0 (0)	$\text{PhPO}_3$ -5.9 (100)	$\text{PhPO}_3\text{H}$ 3.8 (50)	$\text{H}_2\text{PO}_2$ 34.0 (40)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>			<b>Calc.</b>		
	%C 25.0	%H 2.4		%C 24.9	%H 2.3	
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 9.6 (7.9)	<b>120-650</b> xxx		<b>650-900</b> xxx		

**Síntesis de MZrTPhDt50**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPhDt50** (100 mg, 0.26 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido mhipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) al 50% y 44 mg de ácido 1,4-fenilenbis(etino-2,1-diil-4,1-fenilen)bisfosfónico.

**Fórmula:**  $[\text{ZrPO}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.8}(\text{H}_2\text{PO}_2)_{0.4}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.25}]_{0.35}$   
 $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.6}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.70}]_{0.65}2.10\text{H}_2\text{O}$

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.3-2.6					
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.9 (25)	$\text{HPO}_4$ -21.5 (40)	$\text{H}_2\text{PO}_4$ -15.8 (10)	$\text{PhPO}_3$ -6.0 (100)	$\text{PhPO}_3\text{H}$ 4.6 (10)	$\text{H}_2\text{PO}_2$ 34.5 (5)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>			<b>Calc.</b>		
	%C 31.9	%H 2.6		%C 32.1	%H 2.7	
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 8.8 (8.5)	<b>120-650</b> xxx		<b>650-900</b> xxx		

**Síntesis de AZrBPh70OH**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrBPh60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) al 50% y 8, 12, 16, 20, 24 ó 28 mg de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico. Tras el tratamiento habitual se obtienen 85 mg de un sólido que tiene las mismas características independientemente de la cantidad de ácido bisfosfónico añadido.

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.60}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{0.70} \cdot 2.20 \text{ H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.36			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	<b><math>\text{HPO}_4</math></b> -22.0 (100)		<b>-PhPO<sub>3</sub></b> -5.7 (235)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 23.7-25.9	%H 2.9-3.0	%C 24.9	%H 2.6
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-160°C</b> 10.8 (12.0)	<b>160-650°C</b> 2.4	<b>650-900°C</b> 16.5 (22.2)	

**Síntesis de AZrTPh65OH**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPh60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) al 50% y 15, 20, 25, 30, 35 ó 40 mg de ácido 4,4''-p-terfenilbisfosfónico. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg de un sólido que tiene las mismas características independientemente de la cantidad de ácido bisfosfónico añadido.

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.50}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.75} \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.88			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	<b><math>\text{HPO}_4</math></b> -21.4 (100)		<b>-PhPO<sub>3</sub></b> -5.5 (195)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 32.6-35.3	%H 3.0-3.4	%C 34.2	%H 3.1
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 5.5 (7.2)	<b>150-650</b> 7.5	<b>650-900</b> 23.5 (32.3)	

**Síntesis de AZrTPH50OH.**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPH40** (220 mg, 0.55 mmol) en 20 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido hipofosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) al 50% y 50 mg de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico. Tras el tratamiento habitual se obtienen 185 mg.

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.94}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.53} \cdot 2.00\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.14			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	<b>HPO<sub>4</sub></b> -21.1 (100)		<b>-PhPO<sub>3</sub></b> -5.5 (95)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 27.2	%H 2.8	%C 27.1	%H 2.7
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 7.9 (8.5)	<b>150-650</b> xxx (28.6)	<b>650-900</b> xxx	

**Síntesis de AZrTPH65H.**

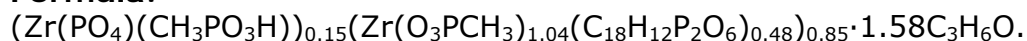
Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPH60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) al 50% y 15, 20, 25, 30 ó 35 mg de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg de un sólido que tiene las mismas características independientemente de la cantidad de ácido bisfosfónico añadido.

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{0.70}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.65} \cdot 1.80\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.87			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	<b>HPO<sub>4</sub></b> -20.3 (100)		<b>HPO<sub>3</sub></b> -15.6	<b>-PhPO<sub>3</sub></b> -5.5 (170)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 30.6-34.0	%H 2.6-2.8	%C 32.6	%H 2.8
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 4.4 (4.8)	<b>150-650</b> 6.3 (31.4)	<b>650-900</b> 21.2	

**Síntesis de AZrTPh65Me.**

Según el procedimiento general de tratamiento de los materiales  $\gamma$ -ZrP con ácidos hipofosforoso, fosforoso o metilfosfónico, se suspende **GZrTPh60** (100 mg, 0.28 mmol) en 10 mL de agua:acetona 1:4, se le adiciona la cantidad correspondiente de de ácido metilfosfónico ( $\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ ) al 50% y 15, 20, 25, 30, 35 ó 40 mg de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg de un sólido que tiene las mismas características independientemente de la cantidad de ácido bisfosfónico añadido.

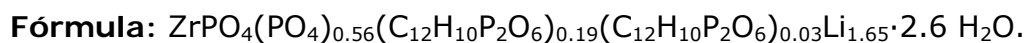
**Fórmula:**

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.87			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -27.5 (15)	$-\text{PhPO}_3$ -5.3 (80)	$\text{CH}_3\text{PO}_3$ 4.9 (100)	$\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}$ 16.2 (15)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 32.5-35.8	%H 2.9-3.9	%C 35.0	%H 4.0
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 19.1 (20.6)	<b>150-650</b> 24.9 (22.2)	<b>650-900</b>	

**Síntesis de GZrBPh40Li.**

Se obtiene a partir de **GZrBPh40** (0.1 g, 0.28 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 1.3 (Calc. 1.65)



<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.70			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -24.7 (100)	$\text{Li}_2\text{PO}_4$ -10.8 (60)	$-\text{PhPO}_3\text{Li}$ 3.6 (40)	$-\text{PhPO}_3\text{Li}_2$ 14.5 (5.0)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 10.9	%H 2.3	%C 10.9	%H 2.3
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 12.8 (12.3)	<b>150-650</b> 4.2 (14.7)	<b>650-900</b> 7.9	

**Síntesis de GZrTPH40Li**

Se obtiene a partir de **GZrTPH40** (0.1 g, 0.25 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 2.07 (Calc.=1.86)

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.46}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.17}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.20}\text{Li}_{1.86} \cdot 4.6 \text{ H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.39			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -24.2 (100)	$\text{Li}_2\text{PO}_4$ -9.0 (50)	$-\text{PhPO}_3\text{Li}$ 3.9 (50)	$-\text{PhPO}_3\text{Li}_2$ 14.0 (20)
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 14.3	%H 2.7	%C 14.3	%H 2.8
<b>TGA (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 17.4 (18.0)	<b>150-650</b> 9.9 (24.4)	<b>650-900</b> 3.0	

**Síntesis de GZrBPht35Li.**

Se obtiene a partir de **GZrBPht35** (0.1 g, 0.27 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 1.58 (Calc. 1.66)

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{PO}_4)_{0.66}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.17}\text{Li}_{1.66} \cdot 3.25 \text{ H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.91			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -24.7 (100)	$\text{Li}_2\text{PO}_4$ -9.6 (65)	$-\text{PhPO}_3\text{Li}$ 3.0 (35)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 7.6	%H 2.2	%C 7.6	%H 2.1
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 14.8 (15.6)	<b>150-650</b> xxx (13.8)	<b>650-900</b> xxx	

**Síntesis de GZrTPhDt30Li**

Se obtiene a partir de **GZrTPhDt30** (0.1 g, 0.24 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 90 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 1.52 (Calc.=1.66)

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.46}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{0.17}\text{Li}_{1.66} \cdot 2.35 \text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.62			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{PO}_4$ -24.4 (100)	$\text{Li}_2\text{PO}_4$ -9.0 (70)	$-\text{PhPO}_3\text{Li}$ 2.9 (30)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 11.9	%H 2.0	%C 11.9	%H 1.8
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-150</b> 9.9 (11.2)	<b>150-650</b> xxx	<b>650-900</b> xxx (18.3)	

**Síntesis de AZrBPhOLi70**

Se obtiene a partir de **AZrBPhOH70** (50 mg, 0.12 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 45 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 0.44 (Calc. 0.66)

**Fórmula:**  $\text{Zr}(\text{PO}_4)_{0.68}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{0.66}\text{Li}_{0.66} \cdot 3.70\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.40			
<b>MAS <math>^{31}\text{P}</math>-RMN</b> $\delta$ (ppm), (I)	$\text{LiPO}_4$ -16.5 (100)		$-\text{PhPO}_3$ -1.8 (230)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 23.7	%H 2.9	%C 23.7	%H 2.9
<b>"ASAP2020" (°C)</b> % pérdida de peso (Calc.)	<b>25-120</b> 13.8 (13.5)	<b>120-650</b> xxx	<b>650-900</b> xxx (23.7)	



**Síntesis de AZrTPhOLi65**

Se obtiene a partir de **AZrTPh65OH** (50 mg, 0.11 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 45 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 0.61 (Calc. 0.68)

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{PO}_4)_{0.68}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{0.66}\text{Li}_{0.68}\cdot 3.43\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> d (nm)	1.85			
<b>MAS <sup>31</sup>P-RMN</b> δ (ppm), (I)	<b>LiPO<sub>4</sub></b> -16.4 (100)		<b>-PhPO<sub>3</sub></b> -1.7 (220)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 30.1	%H 3.2	%C 29.9	%H 3.1
<b>"ASAP2020" (°C)</b>	<b>25-120</b>	<b>120-650</b>	<b>650-900</b>	
% pérdida de peso (Calc.)	13.1 (13.0)	xxx	xxx (31.4)	

**Síntesis de AZrTPh50OLi.**

Se obtiene a partir de **AZrTPh50OH** (50 mg, 0.12 mmol) siguiendo el método general de valoración con LiOH. Tras el tratamiento habitual se obtienen 45 mg.

ICP-MS (Li/Zr): 0.87 (Calc. 0.94)

**Fórmula:**  $\text{ZrPO}_4(\text{PO}_4)_{0.94}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{0.53}\text{Li}_{0.94}\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ .

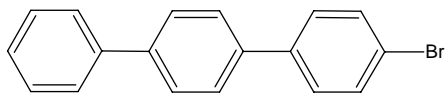
<b>Difracción RX</b> d (nm)	2.14			
<b>MAS <sup>31</sup>P-RMN</b> δ (ppm), (I)	<b>LiPO<sub>4</sub></b> -16.5 (100)		<b>-PhPO<sub>3</sub></b> -4.8 (95)	
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Exp.</b>		<b>Calc.</b>	
	%C 26.3	%H 2.8	%C 26.3	%H 3.0
<b>"ASAP2020"</b>	<b>25-120°C</b>	<b>120-620°C</b>	<b>620-1100°C</b>	
% pérdida de peso (Calc.)	9.9 (10.3)	----	---- (29.0)	

## SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE ALUMINIO

## Compuestos orgánicos

Síntesis del 4-bromo-*p*-terfenil

Una suspensión de *p*-terfenil (2.3 g, 10 mmol) en ácido acético glacial (200 mL) con trazas de iodo se calienta a 100 °C. Se le añade



bromo (1.6 g, 10 mmol) por goteo durante una hora. La reacción se mantiene a reflujo hasta que la disolución se vuelve incolora (entre 5 y 6 horas) a continuación, la mezcla se enfría y filtra. El producto se lava con agua (200 mL), una disolución del 40% bisulfito sódico (200mL), agua (200 mL) y seca sobre sulfato magnésico anhidro. El sólido contiene mezcla de 4-bromo-*p*-terfenilo y *p*-terfenilo sin reaccionar. La extracción sobre el sólido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Tras la eliminación del disolvente se obtienen 2.4 g de un sólido blanco (7.8 mmol, 78%).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.38 (m, 5H, Br-CCCHC-Ph-CCCHCH); 7.50 (m, 2H, Br-Ph-Ph-CCH); 7.58 (m, 2H, Br-CCH), 7.68 (m, 4H, Br-Ph-CCH).

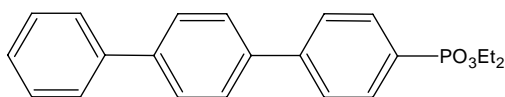
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 121.4 (Br-C); 127.4 (Br-Ph-Ph-CCHCHCH); 127.1 (Br-Ph-Ph-CCH); 127.5 (Br-Ph-CCHCH); 128.2 (Br-CCHCH); 128.8 (Br-Ph-Ph-CCHCH); 132.0 (Br-CCH); 139.4 (Br-CCHCHC); 140.2 (Br-Ph-CCHCHC); 140.8 (Br-Ph-Ph-C); 141.8 (Br-Ph-C).

Análisis Elemental (%): Calculado para C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>Br: C: 69.92; H: 4.24  
Encontrado: C: 69.89; H: 4.12.

MS (CI) m/z (Intensidad relativa): 309.0 ([M+1]<sup>+</sup>, 100)

Síntesis del 4-*p*-terfenilfosfonato de etilo

Se sitúan en un matraz seco el 4-bromo-*p*-terfenilo (8.0 g, 25.9 mmol) y el cloruro de níquel anhidro (0.620 g, 4.8 mmol). Se



Se purga el sistema con argón y se añaden 50 mL de diisopropilbenceno. Se calienta la reacción hasta 185°C. Al alcanzar esta temperatura se adiciona durante seis horas el trietilfosfito (12.3 mL, 25.1 mmol). A las 18 horas se vuelve a adicionar durante seis horas otra cantidad equivalente de trietilfosfito. Se repite el proceso dos veces más. Finalmente, la mezcla se enfría y se destila a vacío el disolvente junto con los restos de trietilfosfito que no reaccionaron. El sólido residual se

disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se filtró sobre celita. El sólido resultante se recrystaliza con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano obteniendo 8.7 g de un sólido blanco (23.7 mmol, 92 %).

$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 1.34 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7.1$  Hz, 12H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.14 (m, 8H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.39 (m, 3H, P-Ph-Ph-CCHCHCH); 7.50 (m, 2H, P-Ph-Ph-CCH); 7.63 (m, 2H, P-CCH); 7.67(s, 4H, P-Ph-CCH); 7.82 (m, 2H, PCCHCH).

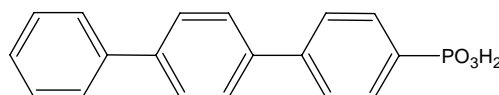
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 16.4 (d,  $^3J_{\text{CP}}=7.3$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 62.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}=6.5$  Hz,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ); 126.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}=184.2$  Hz; PCCH); 127.1 (P-Ph-Ph-CCH); 127.4 (P-Ph-Ph-CCCH); 127.5 (P-Ph-CCH); 129.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}=10.2$  Hz, P-CCCH); 130.2 (d,  $^2J_{\text{CP}}=15.5$  Hz, P-CCH); 139.8 (P-Ph-C); 140.2 (P-Ph-CCCC).

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{PO}_3$ : C: 72.12; H: 6.33  
Encontrado: C: 72.05; H: 6.30

MS (APCI)  $m/z$  (intensidad relativa): 367.4 ( $[\text{M}+1]$ , 100)

#### Síntesis del ácido 4-*p*-terfenilfosfónico (PTMPA)

A un matraz de 250 mL se añade el 4-*p*-terfenilfosfonato de etilo (12.3 g, 33.6 mmol) y 200 mL de HCl concentrado. Se calienta hasta



95 °C, empieza a aparecer unas espumas blancas y se deja a esta temperatura durante una semana. La mezcla se enfría y se filtra a vacío, lavando el producto blanco con 300 mL de agua, 100 mL de etanol y 200mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9.9 g, 95 %)

CP MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR-Sólidos  $\delta$  (ppm): 126.0, 129.5, 132.2, 136.7, 138.8.

Análisis Elemental (%): Calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PO}_3$ : C: 69.68; H: 4.87  
Encontrado: C: 69.74; H: 4.76

MS (ESI)  $m/z$  (intensidad relativa): 311.3 ( $[\text{M}+1]^+$ , 100)

## Método general de formación de los materiales

Las reacciones se llevaron a cabo en el laboratorio de Química Inorgánicas del Prof. Abraham Clearfield de la Universidad de Agricultura y Mecánica Tecnología de Texas (EEUU). Para ello se utilizó un autoclave con camisa de teflón calentado a 185°C durante 7 días, conteniendo proporciones molares 3:1 y 4:1 de Al/P. El aluminio y el fósforo están proporcionados, respectivamente, por 4.9 mmol de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y el fosfonato correspondiente o por mezclas 1:1 y 1:3 de fosfonato/ácido fosforoso. El conjunto se disuelve en 13 mL de un disolvente o mezcla de ellos ( $\text{H}_2\text{O}$ , DMSO, etanol,  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  1:1, acetona,  $\text{H}_2\text{O}/\text{acetona}$  1:1 ó 1:4). Los productos se aíslan por filtración y se lavaron con 100 mL de agua desionizada y 100 mL de acetona, con el fin de eliminar los restos de los componentes inorgánicos y orgánicos que no hayan reaccionado.

La siguiente Tabla resume las claves utilizadas en la síntesis particular de cada uno de los materiales.

1. Relación Al/P de 3/1 (4.9 mmol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1.8 mmol de fósforo).	I. Sólo $\text{ArPO}_3\text{H}_2$ .	a. $\text{H}_2\text{O}$ .
	II. $\text{ArPO}_3\text{H}_2/\text{H}_3\text{PO}_3$ (1/1).	b. DMSO.
2. Relación Al/P de 4/1 (4.9 mmol de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /1.4 mmol de fósforo).	III. $\text{ArPO}_3\text{H}_2/\text{H}_3\text{PO}_3$ (1/3).	c. Etanol.
		d. $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (1/1).
		e. Acetona.
		f. Acetona/ $\text{H}_2\text{O}$ (1/1).
		g. Acetona/ $\text{H}_2\text{O}$ (4/1).
		h. Dioxano/ $\text{H}_2\text{O}$ (4/1).
		i. $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (20/1).

Estos protocolos de síntesis han dado lugar a un gran número de muestras de características muy parecidas. A continuación presentamos únicamente algunas de ellas, ya sea porque los demás compuestos dieron lugar a resultados muy similares y no han sido merecedores de ninguna mención adicional o porque sus fases no se pudieron identificar apropiadamente.

## CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

### Síntesis del UAM-116

Se obtiene a partir de ácido 4-bifenilfosfónico según el método general 1-I-d.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{PO}_3)_3$ .

Difracción RX 2θ	2.6, 4.9, 7.3, 12.2			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 46 (100)		Octaédrico -23 (95)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (I)	-2.7; -6.7; -11.3			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 57.6	Calc. 57.6	Exp. 3.7	Calc. 3.6
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 0	Calc. 0	Exp. 56.9	Calc. 58.0

### Síntesis del UAM-126

Se obtiene a partir de ácido fenilfosfónico según el método general 2-I-a.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.03} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	6.2, 11.2, 12.3			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 43 (100)		Octaédrico -20 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-2.7(x4); -4.2(x1); -9.4(x4); -11.5(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 41.1	Calc. 41.0	Exp. 3.0	Calc. 3.0

**Síntesis del UAM-137**

Se obtiene a partir de ácido 4-*p*-terfenilfosfónico según el método general **1-I-d**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{PO}_3)_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.6, 5.3			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 39 (100)		Octaédrico -17 (90)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	1.5(x1); -9.5(x1)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 62.9	Calc. 63.0	Exp. 4.1	Calc. 4.4

**Síntesis del UAM-143**

Se obtiene a partir de ácido 4-*p*-terfenilfosfónico según el método general **1-III-d**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{PO}_3)_{2.4}(\text{HPO}_3)_{1.2}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SO})_{0.3}$ .

Difracción RX 2θ	2.7, 5.1			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 38 (100)		Octaédrico -18 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	1.4(x1); -9.5(x1); -12.9(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 58.8	Calc. 58.9	Exp. 3.9	Calc. 3.9

**Síntesis del UAM-149**

Se obtiene a partir de ácido 4-*p*-terfenilfosfónico según el método general 1-I-f.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{PO}_3)_3 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.5, 5.2, 8.3			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 39 (100)		Octaédrico -19 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	1.5(x1); -9.4(x1)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 65.0	Calc. 65.1	Exp. 4.1	Calc. 4.1

**Síntesis del UAM-150**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general 1-I-f.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.4} \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.2, 6.5, 10.6, 12.9, 17.7, 20.8, 22.8, 26.1, 26.7, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (105)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.1(x4); -6.8(x1); -9.2(x4); -12.4(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 38.4	Calc. 38.3	Exp. 3.3	Calc. 3.2
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 9.9	Calc. 9.5	Exp. 36.0	Calc. 35.6

**Síntesis del UAM-151**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.18} \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.2, 6.5, 10.7, 12.9, 17.7, 20.8, 22.7, 26.1, 27.8			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (105)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.3(x4); -6.9(x1); -9.1(x4); -12.7(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 36.7	Calc. 36.7	Exp. 3.3	Calc. 3.1
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 9.5	Calc. 9.5	Exp. 34.2	Calc. 33.9

**Síntesis del UAM-153**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general **1-III-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.63}(\text{HPO}_3)_{0.74}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.23} \cdot 4.9\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.2, 6.5, 10.6, 13.0, 17.7, 20.9, 22.8, 26.2, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (85)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.5(x4.5); -7.0(x1); -9.3(x3.5);-13.0(x5.5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 35.9	Calc. 35.7	Exp. 3.4	Calc. 3.1
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 9.4	Calc. 9.4	Exp. 32.0	Calc. 32.5



**Síntesis del UAM-168**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general 1-II-f.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.8}(\text{HPO}_3)_{0.4}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.1} \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.9, 6.4, 10.6, 13.0, 17.7, 20.8, 22.8, 26.2, 27.8			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 46 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.4(x4); -6.8(x1); -9.0(x4); -12.5(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 36.6	Calc. 36.6	Exp. 3.4	Calc. 3.1
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 9.3	Calc. 9.3	Exp. 35.5	Calc. 34.0

**Síntesis del UAM-169**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general 1-II-f.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.78}(\text{HPO}_3)_{0.44} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.2, 6.5, 10.6, 13.0, 17.8, 20.8, 22.9, 26.2, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 46 (100)		Octaédrico -21 (105)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.3(x4); -6.9(x1); -9.2(x4); -12.6(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 36.1	Calc. 36.3	Exp. 3.4	Calc. 3.1
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 8.7	Calc. 9.0	Exp. 35.7	Calc. 34.0

**Síntesis del UAM-170**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.2} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.3, 6.5, 10.6, 13.0, 17.8, 20.9, 23.0, 26.1, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 45 (100)		Octaédrico -20 (95)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.2(x4); -6.7(x1); -8.9(x4); -12.4(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 36.6	Calc. 36.6	Exp. 3.4	Calc. 3.2

**Síntesis del UAM-171**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.2, 6.5, 10.6, 13.0, 17.6, 20.8, 22.8, 26.2, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.2(x4); -7.0(x1); -9.1(x4); -12.7(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 35.7	Calc. 35.8	Exp. 3.5	Calc. 3.2
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 9.8	Calc. 10.4	Exp. 34.5	Calc. 33.5

**Síntesis del UAM-172**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.78}(\text{HPO}_3)_{0.44}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.9} \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.6, 4.9, 9.8, 10.5, 14.9, 17.7, 20.3, 21.1, 22.9, 24.9, 27.5, 29.8			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 46 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	4.7(x4); -1.7(x6); -7.0(x1); -10.4(x4); -13.0(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 47.2	Calc. 47.3	Exp. 3.5	Calc. 3.6

**Síntesis del UAM-173**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-I-a**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.8} \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.4, 4.9, 9.8, 10.5, 14.8, 17.6, 20.7, 23.7, 27.7, 29.4			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 46 (100)		Octaédrico -23 (105)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	4.8(x4); -1.9(x6); -7.2(x1); -10.3(x4); -13.0(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 47.3	Calc. 47.3	Exp. 3.3	Calc. 3.5

**Síntesis del UAM-174**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosónico según el método general 1-II-f.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.8}(\text{HPO}_3)_{0.4}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.8} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.5, 4.9, 9.9, 10.5, 14.8, 17.7, 20.6, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 45 (100)		Octaédrico -21 (105)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	5.0 (x4); -1.7(x6); -7.0(x1); -10.1(x4); -12.7(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 47.4	Calc. 47.3	Exp. 3.6	Calc. 3.6

**Síntesis del UAM-175**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosónico según el método general 1-II-f.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{0.9} \cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> 2θ	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2			
<b>MAS <sup>27</sup>Al-RMN</b> δ (ppm), (I)	<b>Tetraédrico</b> 46 (100)		<b>Octaédrico</b> -22 (95)	
<b>MAS <sup>31</sup>P-RMN</b> δ (ppm), (CP)	4.8 <sup>e</sup> (x4); -2.0(x6); -6.9(x1); -10.2(x4); -12.8(x4)			
<b>Análisis Elemental</b>	<b>%C</b>		<b>%H</b>	
	<b>Exp.</b> 47.3	<b>Calc.</b> 47.4	<b>Exp.</b> 3.5	<b>Calc.</b> 3.6

**Síntesis del UAM-179**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42} \cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.5, 4.9, 9.9, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.6, 29.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 45 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	4.5(x4); -1.7(x6); -7.0(x1); -10.1(x4); -12.9(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 47.4	Calc. 47.4	Exp. 3.6	Calc. 3.6

**Síntesis del UAM-180**

Se obtiene a partir de ácido 4,4'-bifenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.78}(\text{HPO}_3)_{0.44} \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	3.1, 6.5, 10.6, 13.0, 17.8, 20.8, 22.8, 26.2, 27.7			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -23 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.4(x4); -7.1(x1); -9.0(x4); -12.8(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 35.9	Calc. 35.9	Exp. 3.5	Calc. 3.2

**Síntesis del UAM-186**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-III-g**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.65}(\text{HPO}_3)_{0.7} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.4, 4.9, 9.8, 10.5, 14.8, 17.6, 20.6, 21.0, 21.8, 23.8			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 46 (100)		Octaédrico -23 (110)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	4.5(x4); -1.9(x6); -7.2(x1); -10.3(x4); -13.0(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 46.2	Calc. 46.2	Exp. 3.6	Calc. 3.6

**Síntesis del UAM-188**

Se obtiene a partir de ácido 4-*p*-terfenilfosfónico según el método general **1-III-g**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{PO}_3)_{2.1}(\text{HPO}_3)_{1.8} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Difracción RX</b> 2θ	2.5, 4.9, 7.4, 9.8, 10.1, 14.7, 20.2, 21.1, 21.3, 27.3			
<b>MAS <sup>27</sup>Al-RMN</b> δ (ppm), (I)	<b>Tetraédrico</b> 36 (100)		<b>Octaédrico</b> -19 (100)	
<b>MAS <sup>31</sup>P-RMN</b> δ (ppm), (CP)	1.3(x1); -10.5(x1)			
<b>Análisis Elemental</b>	%C		%H	
	<b>Exp.</b> 55.0	<b>Calc.</b> 55.1	<b>Exp.</b> 3.9	<b>Calc.</b> 4.1

**Síntesis del UAM-190**

Se obtiene a partir de ácido fenilfosfónico según el método general **1-I-a**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_3 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.5, 4.9, 7.4, 9.8, 10.1, 14.7, 20.2, 21.1, 21.3, 27.3			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 42 (100)		Octaédrico -20 (95)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-2.6(x4); -4.0(x1); -9.5(x4); -11.3(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 39.8	Calc. 39.9	Exp. 2.8	Calc. 3.2

**Síntesis del UAM-275**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-II-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.79}(\text{HPO}_3)_{0.42} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.2(x4); -7.0(x1); -9.1(x4); -12.7(x4)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 45.0	Calc. 45.0	Exp. 3.6	Calc. 3.6
TGA % pérdida de peso	25-210 °C		400-900 °C	
	Exp. 9.1	Calc. 9.3	Exp. 43.7	Calc. 43.7

**Síntesis del UAM-276**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-III-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_{2.64}(\text{HPO}_3)_{0.72} \cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.2(x4); -7.0(x1); -9.1(x4); -12.7(x5)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 43.5	Calc. 43.5	Exp. 3.7	Calc. 3.6

**Síntesis del UAM-305**

Se obtiene a partir de ácido 4,4''-*p*-terfenilbisfosfónico según el método general **1-I-f**.

**Fórmula:**  $\text{Al}_4(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6.35\text{H}_2\text{O}$ .

Difracción RX 2θ	2.4, 4.9, 9.8, 10.6, 14.9, 17.7, 20.6, 23.9, 27.7, 30.2			
MAS <sup>27</sup> Al-RMN δ (ppm), (I)	Tetraédrico 47 (100)		Octaédrico -22 (100)	
MAS <sup>31</sup> P-RMN δ (ppm), (CP)	-1.2(x4); -7.0(x1); -9.1(x4); -12.7(x3)			
Análisis Elemental	%C		%H	
	Exp. 46.9	Calc. 46.9	Exp. 3.8	Calc. 3.6
TGA	25-210 °C		400-900 °C	
% pérdida de peso	Exp. 7.5	Calc. 8.3	Exp. 45.4	Calc. 46.1



